

Synthese und Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Siliciumsubstrate

Methodenentwicklung zur Synthese gepfropfter Polymere mit Hilfe der Oberflächen-initiierten anionischen Polymerisation



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Dipl.-Ing. Katrin Barbara Sondergeld

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2018

Katrin Sondergeld Synthese und Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Siliciumsubstrate
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Tag der Einreichung: 04. Dezember 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 09. April 2018

Veröffentlicht unter CC BY – SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rehahn in der Zeit vom 01. September 2008 bis 31. Dezember 2012 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

1. **Synthesis and Characterization of Polystyrene Chains on the Surface of Silica Nanoparticles: Comparison of SANS, SAXS and DLS results**
Kim, C.J.; Sondergeld, K.; Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Spehr, T.; Frielinghaus, H.; Stühn, B.; *Colloid and Polymer Science* **2013**, *291*, 2087-2099.
 2. **Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Means of Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization**
M. Mazurowski; K. Sondergeld; J. Elbert; C.J. Kim; J. Li; H. Frielinghaus; M. Gallei; B. Stühn; M. Rehahn; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2013**, *214* (10), 1094-1106.
 3. **Cohesion Mechanisms of Polystyrene-Based Thin Polymer Films**
Bizan N. Balzer, Markus Gallei, Katrin Sondergeld, Markus Schindler, Peter Müller-Buschbaum, Matthias Rehahn, Thorsten Hugel; *Macromolecules* **2013**, *46* (18), 7406-7414.
 4. **Polymer Chain Conformation on Deuterated Polystyrene Nanoparticles Investigated by SANS**
Chang Jong Kim, Martin Kraska, Markus Mazurowski, Katrin Sondergeld, Markus Gallei, Matthias Rehahn and Bernd Stühn; *Soft Materials* **2014**, *12*, Supplement 1.
-





Wenn eine Idee am Anfang nicht absurd klingt,
dann gibt es keine Hoffnung für sie.

Albert Einstein

Danksagung

Mein Dank geht in erster Linie an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Rehahn für die Aufnahme als Doktorandin in seinen Arbeitskreis und die Bereitstellung dieser interessanten und herausfordernden Themenstellung sowie für die wertvollen Anregungen und Ratschläge, die maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mit ihrem Schwerpunktprogramm DFG-SPP 1369 (Interfaces and Interphases) die Arbeiten an diesem Projekt ermöglicht hat.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Stühn und seinem Arbeitskreis, insbesondere Herrn Dr. Kim für die gute und intensive Zusammenarbeit auf dem Gebiet der sphärischen Siliciumsubstrate und die große Bereitschaft zur Hilfe bei physikalischen Fragestellungen. Frau Dr. Spehr danke ich darüber hinaus für die Bewältigung aller organisatorischen Angelegenheiten bezüglich der SANS-Messungen.

Ebenso geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Hugel und Herrn Dr. Balzer für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Zusammenhang mit den flachen Siliciumsubstraten.

Herrn Dr. Gallei möchte ich meinen Dank für sein Engagement zur Gestaltung aller mich betreffenden Publikationen aussprechen.

Dem Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) sowie dem Institut Laue-Langevin (ILL) danke ich für die Möglichkeit der SANS-Messungen. Mein besonderer Dank geht dabei an Herrn Dr. Henrich Frielinghaus (MLZ) und Frau Isabelle Grillo (ILL) für die persönliche Betreuung vor Ort.

Dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Biesalski danke ich für die vielen, vielen Stunden, die ich das Ellipsometer unter Beschlag nehmen durfte und dafür, dass ich immer ein gern gesehener Gast war.

Des Weiteren danke ich Frau Agnieszka Voß, Herrn Dr. Christian Dietz und Herrn Dr. Marek Janko vom Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Stark für die Bereitschaft der AFM-Messungen.

Ich danke den ehemaligen Mitarbeitern des DKI/LBF Herrn Dr. Christian Schrautzer und Herrn Dr. Christoph Kottlorz für ihre Unterstützung bei den Kontaktwinkelmessungen. Ein besonderer Dank geht an Frau Helena Maier für die TGA Messungen.

Dem Glasbläser des Fachbereichs Chemie Herrn Wittmann danke ich von ganzem Herzen für seine schnelle und fachgerechte Hilfe bei diversen Glasbrüchen.

Liebe aktuelle und ehemalige Mitarbeiter des Arbeitskreises Rehahn, euch danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre. Mein ganz besonderer Dank geht hierbei an Herrn Dr. Markus Mazurowski für die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche, die bedeutend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Durch deine beruhigende Art hast du mich nicht nur einmal vor der totalen Verzweiflung gerettet. Außerdem danke ich ganz besonders meinen lieben Freunden Dr. Nicole Kolmer-Anderl, Dr. Regina Sander, Mark Nauhardt, Alexander Ungefug, Dr. Christian Gawrisch und Dr. Michael Al-Samman für die vielen erheiternden Aktivitäten inner- und außerhalb des Labors, die für den nötigen Ausgleich gesorgt haben und es immer noch tun. Danke für eure Freundschaft!

Dir liebe Marion Trautmann danke ich für das Vertrauen das du in mich gesetzt hast, im Umgang mit „deiner“ GPC Anlage. Ich weiß, dass es ein Privileg ist, eigene GPC Messungen selbstständig durchführen zu dürfen.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Bachlorette Astrid Schönberger für ihre aufopferungsvolle Arbeit, die mich dazu ermutigt hat, das Thema der Siliciumwafer weiter zu verfolgen.

Ferner möchte ich all denen aus dem Arbeitskreis danken, die einen Teil ihrer kostbaren Zeit geopfert haben, um mich bei meinen unzähligen Ätzversuchen zu begleiten.

Meiner lieben Cousine Virginia Sondergeld und meiner lieben Freundin Dr. Nicole Kolmer-Anderl danke ich ganz besonders für die gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit und die zahlreichen Anregungen.

Ich danke all meinen Freunden für ihre Unterstützung, Motivation und den ausgleichenden Spaß in meinem Leben, ihr seid die Besten! Ganz besonders möchte ich mich bei meinen lieben Freundinnen Dr. Stefanie Göres und Sabrina Sturm für ihre Freundschaft und ihre Unterstützung in den schweren Stunden meines Lebens bedanken! Ich hab euch ganz doll lieb!

Ein letzter Dank geht an meine Familie für die stetige Unterstützung und den Rückhalt während meiner Studiums- und Promotionszeit.



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Theoretische Grundlagen	5
3.1. Polymere auf Oberflächen	5
3.1.1. Physisorption und Chemisorption	5
3.1.2. Kovalent gebundene Polymerketten	6
3.1.3. Skalierung von Polymerbürsten	10
3.1.4. Gefropfte Polymere in einer Polymermatrix	15
3.2. Silikapartikel	17
3.2.1. Synthese von Silikapartikeln	17
3.2.2. Funktionalisierung von Siliciumoberflächen	20
3.3. Anionische Polymerisation	22
3.3.1. Allgemeine Grundlagen der anionischen Polymerisation	22
3.3.2. Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation	27
3.4. Synthese von Styrol-d ₈	31
4. Ergebnisse und Diskussion	34
4.1. Silansynthesen	34
4.1.1. Synthese des Precursorsilan 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE	35
4.1.2. Synthese der Precursorsilane 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE und 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE	37
4.2. Synthese von Styrol-d ₈	41
4.3. Siliciumwafer	44
4.3.1. Synthese Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer	44
4.3.2. Molekulargewicht M_n der gepfropften Polystyrolketten	58
4.3.3. AFM-Kraft-Abstands-Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes M_n und der Pfpfddichte σ der gepfropften Polystyrolketten auf Siliciumwafern	60
4.3.4. Desorptionsmechanismen einzelner Makromoleküle von Polystyrol-gepfropften Siliciumwafern	63
4.3.5. Fazit der Synthese und Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer	68
4.4. Silikapartikel	70
4.4.1. Synthese Polystyrol-gepfropfter Silikapartikel unter Verwendung des Precursormoleküls (3-Chlorpropyl)triethoxysilan	70
4.4.2. Synthese gepfropfter Silikapartikel unter Verwendung der Precursormoleküle 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE und 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE	89
4.4.3. Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Silikapartikel in einem guten Lösungsmittel mittels DLS-, SAXS- und SANS-Messungen	97
4.4.4. Analyse gepfropfter Polystyrolpartikel in einer Polystyrolmatrix	105

4.4.5.	Fazit der Synthese und Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Silikapartikel	108
5.	Zusammenfassung	111
6.	Experimentalteil	113
6.1.	Silansynthese	114
6.1.1.	Synthese von 4-Allyloxybenzophenon	114
6.1.2.	Synthese von 4-Allyloxy-DPE	115
6.1.3.	Synthese von 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE	116
6.1.4.	Synthese von 4-Bromo-DPE	116
6.1.5.	Synthese von 4-(10'-Undecenyl)-DPE	117
6.1.6.	Synthese von 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE	117
6.1.7.	Synthese von 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE	118
6.2.	Synthese von deuteriertem Polystyrol	119
6.2.1.	Synthese von Ethylbenzol-d ₁₀	119
6.2.2.	Synthese von 1-Bromethylbenzol-d ₉	119
6.2.3.	Synthese von Styrol-d ₈	120
6.2.4.	Polymerisation von Styrol-d ₈	121
6.3.	Synthese Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer	122
6.3.1.	Vorbereitung der Siliciumwafer	122
6.3.2.	Immobilisierung des Initiatorprecursors	122
6.3.3.	Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation	122
6.4.	Synthese Polystyrol-gepfropfter Silikananopartikel	123
6.4.1.	Synthese gepfropfter Silikapartikel unter Verwendung des Precursormoleküls (3-Chlorpropyl)triethoxysilan	123
6.4.2.	Synthese gepfropfter Silikapartikel unter Verwendung des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE	123
6.5.	Kovalente Anbindung einer einzelnen Polymerkette an eine Blattfederspitze	125
7.	Literaturverzeichnis	126
8.	Abbildungsverzeichnis	133
9.	Schemataverzeichnis	140
10...	Tabellenverzeichnis	143
11...Anhang		146
11.1.	GPC-Daten	146

Abkürzungsverzeichnis

a	Kuhnlänge einer Monomereinheit
Å	Ångström
abs.	absolutiert
AFM	Atomic Force Microscopy
AMR	Anti-Markovnikov-Regel
ATRP	Atomic Transfer Radical Polymerization
b	Block
Bu	Butyl
c	Konzentration
CPB	Concentrated Polymer Brush
d	dublett
d	Partikeldurchmesser
D	Ankerabstand
Da	Dalton
dd	dublett-dublett
dest.	destilliert
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPHLi	Diphenylhexyllithium
E_{des}	Desorptionsarbeit
eq.	Äquivalente
el	elastisch
Et	Ethyl
F	freie Energie
F_{el}	elastische freie Energie
F_{plateau}	Desorptionskraft
F_{WW}	repulsive Wechselwirkungsenergie
F_z	vertikale Kraft
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
$g_2(\tau)$	Autokorrelationsfunktion
gepf.	gepfropft
Gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
i	iso
$[I]_0$	Initiatorkonzentration
Kat.	Katalysator
k_B	Boltzmann-Konstante
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Propagation
k_t	Geschwindigkeitskonstante der Terminierungsreaktion
Konz.	Konzentration
L	Schichtdicke
L'	Komprimierungsdicke
L_0	„Offset Distanz“
L_e	Gleichgewichtsschichtdicke
m	multipllett

M	Molar
M	molare Masse
[M]	Monomerkonzentration
Me	Methyl
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MR	Markovnikov-Regel
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
MW	Molekulargewicht
n	Brechungsindex
N	Polymerisationsgrad
N	Normal
N_A	Avogadro Konstante
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMP	Nitroxid Mediated Polymerization
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OiaP	Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation
<i>p</i>	para
[P*]	Konzentration der aktiven Ketten
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
PLL	Poly-L-lysin Hydrobromid
PMMA	Polymethylmethacrylat
Pr	Propyl
PS-PPS	Poly(Styrol- <i>b</i> -Propylensulfid)
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Streuvektor
R	organischer Rest
R	Radius
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization
RF	Rückfluss
R_g	Gyrationsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
rpm	Revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
rms	root-mean-square
RT	Raumtemperatur
s	sec
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SDPB	Semidilute Polymer Brush
t	triplett
t	tertiär
T	Temperatur
TEOS	Tetraethoxysilan
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Vol%	Volumenprozent
v_p	Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation
W	Wafer
WW	Wechselwirkung
w_i	Massenanteil
z	vertikaler Abstand
z_{Abl}	Ablösungslänge
Δ	Polymerschichtdicke
Γ	Abfallrate
δ	chemische Verschiebung in ppm
η	Viskosität
λ	Wellenlänge
ν	kinetische Kettenlänge
ρ	Dichte
σ	Pfropfdichte
τ	Korrelationszeit
ω	ausgeschlossenes Volumen
2θ	Streuwinkel

1. Einleitung

Bereits vor 7000 Jahren wurde in China Lack als Beschichtungsmaterial für Gegenstände aus Holz eingesetzt. Auch die Ägypter erkannten schon 3000 v. Chr. das Potenzial der Oberflächenbeschichtung. So machten sie mit Hilfe von Bienenwachs, Gelatine und Ton ihre Schiffe wasserfest.¹

In der heutigen Zeit erfreuen sich derartige „Verbundsysteme“ aus anorganischen oder organischen Festkörpern und Polymeren noch größerer Beliebtheit. So begegnen uns im alltäglichen Leben nahezu überall oberflächenbeschichtende Komponenten, sei es beispielsweise die Lackierung von Autos oder die Beschichtung von Geldscheinen. Hier wird durch eine gezielte Modifizierung die Oberfläche vor Umwelteinflüssen geschützt und somit die Ästhetik, Langlebigkeit und Sicherheit des Produktes enorm gesteigert. Die herausragende Rolle dieser sogenannten Hybridmaterialien in Technologie und Wissenschaft ist ihren sehr gezielt einstellbaren Materialeigenschaften zuzuschreiben. So können durch die Beschichtung von Trägermaterialien mit Polymeren nicht nur die Eigenschaften der Oberfläche nach Bedarf modifiziert werden. Es ist zudem möglich, neue Materialien mit neuen Eigenschaften herzustellen.² Diese erschließen innovative Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise in der Kolloidstabilisierung,³ Nanolithographie,⁴ organischen Elektronik⁵ und als Korrosionsschutz.⁶ In den meisten Fällen sind die hier auftretenden, speziellen Effekte auf das mikroskopische Verhalten der Phasengrenze zwischen Festkörper und Polymermatrix sowie der sich unmittelbar anschließenden Interphase zurückzuführen (Abbildung 1). Als Interphase ist der Polymerbereich zwischen Grenzfläche und Bulk-Phase definiert, der von Grenzflächeneffekten dominiert wird. Das Polymer kann in diesem Bereich in Struktur und Eigenschaften erheblich von seinem Bulkverhalten abweichen.

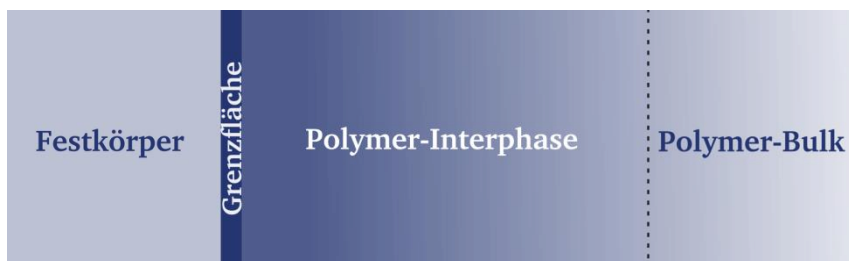


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Phasengrenze zwischen Festkörper und Polymer-Bulk. Die direkt an den Festkörper angrenzende erste molekulare Polymerlage bildet die Grenzfläche. Daran schließt sich die Polymer-Interphase an. In der abschließenden Polymer-Bulk-Phase übt die Grenzfläche keinen messbaren Einfluss mehr aus.

Im Fall von fein verteilten Nanopartikeln in einer Polymermatrix kommt dieser Interphase eine ganz besondere Bedeutung zu. Nanocomposite weisen nämlich eine überaus große Oberfläche relativ zu ihrem Volumen auf. Daher steigt hier der Anteil der Interphase am Gesamtvolumen drastisch an. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Bulkverhalten bisweilen gänzlich in den Hintergrund tritt und so sogar die makroskopischen Eigenschaften des Materials von der Interphase dominiert werden.

Obwohl die Grenzfläche und insbesondere die Interphase die besonderen Eigenschaften solcher Verbundsysteme hervorrufen, fehlt es noch an einem grundlegenden wissenschaftlichen Verständnis der strukturellen Spezifika und der damit verbundenen lokalen Polymereigen-

schaften der Interphase. Dadurch wird eine systematische, wissensbasierte technologische Entwicklung neuer leistungsstarker Verbundsysteme behindert.

Diese Arbeit beschäftigt sich vor diesem Hintergrund zum einen mit der Synthese von Hybridmaterialien bestehend aus einem anorganischen Siliciumsubstrat in der Form von Siliciumwafern und Silikananopartikeln und einer darauf chemisch gepfropften Polystyrolschicht. Zum anderen beleuchtet sie die detaillierte Charakterisierung der kovalent an das Siliciumsubstrat verankerten Polystyrolketten, um hieraus vertieftes Verständnis und neue Erkenntnisse zur innovativen Weiterentwicklung von Hybridmaterialien zu gewinnen.

2. Aufgabenstellung

Um die Polymereigenschaften an der Grenzfläche zu einem anorganischen Festkörper besser zu verstehen und so die systematische technologische Weiterentwicklung neuer leistungsstarker Hybridmaterialien zu ermöglichen, war das Ziel dieser Arbeit, definiert mit Polystyrol gepfropfte Silicium- bzw. Silicasubstrate zu synthetisieren und diese hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Die große Herausforderung bestand darin, die Polymerketten gemäß der *grafting-from*-Methode mit Hilfe der Oberflächen-initiierten anionischen Polymerisation (OiaP) auf dem Trägermaterial zu generieren. Die Polymerketten sollten also ausgehend von der Substratoberfläche mittels der lebenden anionischen Polymerisation wachsen. Die anionische Polymerisation wurde gewählt, da sie die Möglichkeit bietet, Polymere mit einem definierten Molekulargewicht M_n , M_w und einer engen Molekulargewichtsverteilung PDI zu synthetisieren. Auch schien es, dass so die Pfropfdichte σ , also die Anzahl der Polymerketten auf einer bestimmten Oberfläche, am breitesten einstellbar ist.

Um eine Polymerisation ausgehend von einer Oberfläche zu ermöglichen, müssen zunächst Initiator-moleküle auf der Oberfläche verankert werden, die die Polymerisation zu einem späteren Zeitpunkt starten können. Da es sich bei den Initiatoren für eine anionische Polymerisation meist um hochreaktive Lithiumorganyle handelt, die durch Luftsauerstoff und protische Gruppen sofort deaktiviert werden, ist es unmöglich, diese direkt in einer OiaP zu verwenden. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf bestimmte Precursormoleküle zurückgegriffen, die auf den Oberflächen zu verankern waren. Diese Precursormoleküle müssen funktionelle Gruppen aufweisen, die später durch die Zugabe eines in Lösung verbleibenden Initiators *in situ* aktiviert werden können. Somit musste zunächst ein geeignetes Precursormolekül gefunden werden, das nicht nur aufgrund seiner funktionellen Gruppen bei nachfolgender Initiatorzugabe eine anionische Polymerisation startet, sondern das auch an die Oberfläche bindet und so die Polymerisation von der Oberfläche (*grafting-from*) her erst ermöglicht. Als Substratoberflächen wurden oberflächlich oxidierte Siliciumwafer und kolloidale Silikapartikel gewählt. Siliciumwafer bieten den Vorteil der einfacheren Handhabung und physikalischen Interpretation von Messergebnissen, während kolloidale Silikapartikel eine vielfach größere Oberfläche aufweisen und somit die Analyse der gepfropften Polymerketten vereinfachen.

Kolloidale Silikapartikel können am einfachsten und definiertesten über den Stöber-Prozess synthetisiert werden. Dieser sieht jedoch die protischen Lösungsmittel Ethanol und Wasser vor, die zum sofortigen Abbruch einer anionischen Polymerisation führen würden. Daher musste hier zusätzlich ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt werden. Somit musste weiterhin für die Funktionalisierung der Silikapartikel sogar ein Precursormolekül gefunden werden, das diesen Lösungsmittelaustausch unterstützt, indem es den Partikeln ermöglicht, eine stabile Dispersion in einem für die anionische Polymerisation geeigneten Lösungsmittel zu bilden. Wichtig bei diesem Prozess ist, dass ein vollständiger Lösungsmittelaustausch stattfindet, damit nicht einmal mehr Spuren der die anionische Polymerisation störenden Lösungsmittel zurückbleiben. Dabei musste aber ein Isolieren und Trocknen der Partikel unter allen Umständen vermieden werden, da sich dabei irreversibel Agglomerate bilden würden, die eine spätere Analyse der Produkte erschweren bzw. verhindern.

Nach der erfolgreichen Methodenentwicklung und Optimierung der Synthese gepfropfter Polymerketten mit Hilfe der OiaP bestand der zweite Aufgabenteil dieser Arbeit darin, die ge-

pfropften Polymerketten zu analysieren. Neben dem Molekulargewicht (M_n , M_w) sowie der Molekulargewichtsverteilung PDI der gepfropften Polymerketten und deren Vergleich mit den Werten der bei der Synthese parallel erhaltenen, frei gewachsenen Polymerketten ist vor allem die Pfropfdichte σ interessant. Diese bestimmt in Verbindung mit der Molmasse die Kettenkonformation auf der Oberfläche. Zur Bestimmung der Pfropfdichte σ spielt besonders die Polymerschichtdicke L der gepfropften Ketten eine entscheidende Rolle. Diese sollte im Fall der sphärischen Siliciumsubstrate mit Hilfe von DLS-, SAXS- und SANS-Messungen ermittelt werden und im Fall der flachen Substrate mittels AFM-Messungen. Dabei war nicht nur die Möglichkeit von Interesse, das AFM als bildgebendes Instrument einzusetzen, sondern auch, Kraft-Abstands-Messungen durchzuführen. Mit Hilfe dieser Kraft-Abstands-Messungen sollte ferner der Desorptionsmechanismus eines einzelnen Polymers von dem Polymerfilm untersucht werden.

Die Konformationsanalyse der gepfropften Silikapartikel mittels SAXS und SANS sollte sowohl in einem guten Lösungsmittel als auch in einer Polymermatrix des gleichen Polymers, d. h. im konkreten Fall in einer Polystyrolmatrix erfolgen. Um einen ausreichenden Kontrast zwischen den gepfropften und freien Polystyrolketten zur exakten Interpretation der SANS-Messungen zu erlangen, mussten zusätzlich entweder die oberflächlich gebundenen oder die freien Polymerketten deuteriert vorliegen. In diesem Fall fiel die Wahl auf die Polystyrolketten der Matrix. Da die Beschaffung deuterierter Polymere in solchen Mengen nicht im finanziellen Rahmen dieser Arbeit lag, musste zudem eine kostengünstige und effiziente Synthese der deuterierten Polystyrolmatrix ausgearbeitet werden.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Polymere auf Oberflächen

Die Anbindung von Polymeren auf Oberflächen kann je nach Art der Wechselwirkung in zwei Klassen unterteilt werden, Physisorption und Chemisorption.

3.1.1. Physisorption und Chemisorption

Physisorbierte Ketten werden vorwiegend durch physikalische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden, d. h. es existieren keine kovalenten Bindungen zwischen Polymer und Oberfläche. Vielmehr handelt es sich um zumeist eher schwache und nicht ortsfixierte Wechselwirkungen, die in der Regel durch Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waals-Kräfte hervorgerufen werden.⁷ Die Beschichtung der Oberflächen mit Polymer erfolgt hier meist mit einfachen Methoden wie Rakeln, Aufschleudern (spin coating),⁸ der Langmuir-Blodgett-Technik^{9,10} oder dem Layer-by-Layer-Verfahren.¹¹ All diesen Verfahren ist gemein, dass das Polymer zumeist aus Lösung auf die Oberfläche aufgebracht wird und das Lösungsmittel im Anschluss verdampft. Unter präzise kontrollierten Bedingungen ist es möglich, homogene Schichten mit einer exakt definierten Schichtdicke von nur wenigen Nanometern zu erhalten. Nach oben hin sind der Schichtdicke keine Grenzen gesetzt.¹

Den Vorteilen der Physisorption wie der einfachen und vielfältigen Anbindungsmöglichkeit sowie der hohen Reproduzierbarkeit steht der Nachteil der nur eher schwachen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche gegenüber. So ist rasches und vollständiges Ablösen der Polymerketten durch Konkurrenzadsorptionen ein häufig auftretendes Problem, was zu stark variierenden physikalischen Eigenschaften führt.⁷ Wasser als polares Lösungsmittel besitzt z. B. eine viel größere Adsorptionseenthalpie auf polaren Oberflächen als die unpolaren Polystyrolketten. Daher werden diese in wässriger Umgebung leicht desorbiert (Abbildung 2).

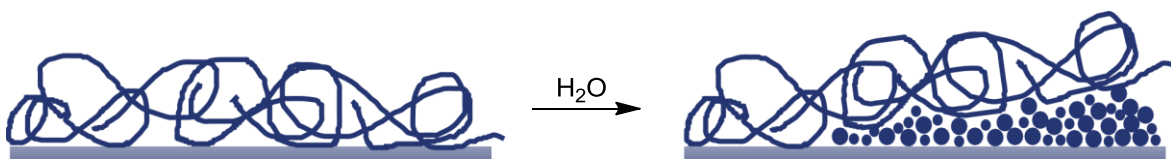


Abbildung 2: Desorption physikalisch gebundener Polystyrolketten von einer polaren Oberfläche durch die Konkurrenzadsorption von Wasser. Die Wassermoleküle verdrängen die adsorbierten Polystyrolketten aufgrund ihrer größeren Adsorptionseenthalpie von der polaren Oberfläche.

Diese Desorption der Polymerketten stellt auch insofern ein Problem dar, dass die Eigenschaften der Oberfläche stark von der Vorgeschichte des Substrats abhängig sind.¹ Zudem sind die Polymerfilme häufig thermisch instabil. So tritt beispielsweise beim Heizen über die Glas-temperatur bzw. den Schmelzpunkt Entnetzung auf. Diese führt dazu, dass die homogene Polymerschicht beschädigt wird und sich Polymertropfen ausbilden.⁷ Aus diesem Grund ist eine kovalente Anbindung der Polymere an die Oberfläche zu bevorzugen, um eine Langzeitstabilität zu garantieren.

Chemisorbierte Polymerketten zeichnen sich durch ihre zumeist sehr stabile kovalente Bindung mit der Oberfläche aus. Daher ist ein einfaches Ablösen der Ketten durch Konkurrenzadsorptionen wie bei vielen physisorbierten Polymeren nicht so leicht möglich.

3.1.2. Kovalent gebundene Polymerketten

In verdünnten Lösungen entspricht die bevorzugte Konformation einer Polymerkette einem statistischen Knäuel. Die Ausdehnung der Polymerkette lässt sich durch den mittleren Abstand beider Kettenenden oder den Gyrationradius R_g beschreiben.¹² Im Gegensatz dazu hängt die Konformation von auf der Oberfläche verankerten Polymerketten maßgeblich auch von dem Ankerabstand D ab. Je geringer dieser Ankerabstand D zwischen den einzelnen Polymerketten ist, desto höher ist die Anzahl der verankerten Polymerketten pro Flächeneinheit. Mit geringerem Ankerabstand D steigt somit die Pfropfdichte σ . In Abhängigkeit vom Ankerabstand D wird bei kovalent gebundenen Polymerketten grundsätzlich zwischen zwei Fällen unterschieden.¹

1. Ist der Ankerabstand D größer als der zweifache Gyrationradius R_g ($D > 2 R_g$), so üben die verankerten Polymerketten keinen erkennbaren Einfluss aufeinander aus. Die Polymerketten können als individuelle Einzelketten im Kontakt mit einer harten Oberfläche betrachtet werden. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Polymerkette und Substrat führt hier zu zwei unterschiedlichen Konformationen der verankerten Polymerketten auf der Oberfläche. Befinden sich die Polymerketten in einem schlechten Lösungsmittel bzw. herrschen attraktive Wechselwirkungen zwischen Polymerkette und Substrat, kollabieren die Ketten auf der Oberfläche und nehmen die Gestalt eines *Pfannkuchens* an (Abbildung 3 links). In einem guten Lösungsmittel hingegen bzw. bei einer schwachen Adsorption der Kettensegmente an die Oberfläche nehmen die Polymerketten die typische Konformation eines Knäuels ein, das mit einem Ende an die Oberfläche gebunden ist. Diese Konformation wird als *Pilz* bezeichnet (Abbildung 3 mitte).
2. Ist die Pfropfdichte σ der Polymerketten hingegen sehr groß ($D < 2 R_g$), kommt es zur Überlappung der Ketten. In diesem Fall versuchen die Ketten, ihre Segment-Segment Wechselwirkung so weit wie möglich zu reduzieren, indem sie sich senkrecht von der Oberfläche wegstrecken, und zwar umso mehr je höher die Pfropfdichte σ ist. Diese Anordnung der Polymere auf der Oberfläche wird als *Polymerbürste* bezeichnet (Abbildung 3 rechts). *Polymerbürsten* erregen ein großes wissenschaftliches Interesse, da es aufgrund der Streckung der Ketten zu großen physikalischen Eigenschaftsveränderungen des Systems kommen kann.



Abbildung 3: Mögliche Konformationen Oberflächen gebundener Polymere. Eine *Pfannkuchen*- (links) oder *Pilz*-konformation (mitte) wird bei niedrigen Pfropfdichten σ erhalten. Liegen höhere Pfropfdichten σ vor, entstehen *Polymerbürsten* (rechts) mit interessanten physikalischen Eigenschaften.

Kovalent an Oberflächen gebundene Polymerketten können grundsätzlich mit zwei verschiedenen Methoden synthetisiert werden: Der *grafting-to*- und der *grafting-from*-Technik.¹³ Diese werden im Folgenden näher erläutert.

Grafting-to

Die entscheidende kovalente Bindung der *grafting-to*-Methode entsteht durch die Anknüpfung eines reaktiven (end-)funktionalisierten Polymers mit entsprechenden reaktiven Gruppen auf der Oberfläche.¹⁴ Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die anzubindenden Polymere unter optimal kontrollierten Bedingungen, z. B. durch die anionische oder kontrolliert radikalischen Polymerisationen, mit definierten Molekulargewichten und einer engen Molekulargewichtsverteilung synthetisiert und umfassend charakterisiert werden können.^{12,14,15} Nachteilig ist jedoch, dass, sobald der Ankerabstand D auf der Oberfläche kleiner als der zweifache Gyrationradius R_g ($D < 2 R_g$) der Polymerkette sein soll, eine verankerte Kette nicht nur eine Ankergruppe auf der Oberfläche zur Verknüpfung nutzt, sondern zusätzlich weitere aktive Ankergruppen abschirmt. Dadurch stehen diese Ankergruppen nicht mehr für die Anbindung weiterer Polymerketten zur Verfügung. Folglich können nur sehr geringe Polymerschichtdicken L von 1-5 nm¹⁶ bzw. geringe Pfropfdichten σ erreicht werden.¹⁴ Zudem kommt es bei der Anbindung polarer oder geladener Polymerketten an polare Oberflächen zur Adsorption von Polymerketten, wodurch die Abschirmung der Ankergruppen weiter verstärkt und somit die Pfropfdichte nochmals verringert wird.¹ Im Laufe der Reaktion bildet sich somit eine Polymerschicht auf der Oberfläche aus. Durch diese Polymerschicht müssen alle weiteren Ketten hindurch diffundieren. Daher kommt es, wie in Abbildung 4 dargestellt, zu einer sterischen Hinderung weiterer Pfropfereignisse, so dass die *grafting-to*-Methode selbstlimitierend ist.¹⁷ Die bereits auf der Oberfläche verankerten Polymerketten rufen eine kinetische Hinderung hervor, da alle weiteren Polymerketten, die noch an die Oberfläche angebunden werden sollen, gegen einen Konzentrationsgradienten an die Oberfläche transportiert werden müssen.⁷

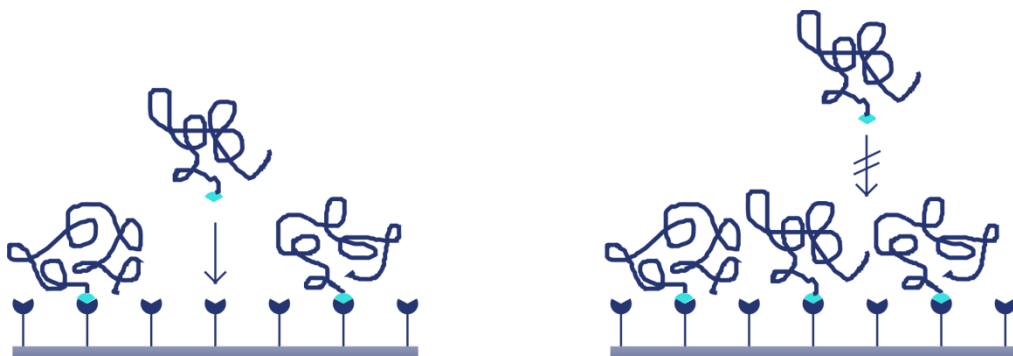


Abbildung 4: Diffusionsbarriere des *grafting-to*-Prozesses bei einem Abstand der Ankerpunkte D kleiner als der zweifache Gyrationradius R_g ($D < 2 R_g$) der Polymerketten. Die reaktiven Polymerketten können schon bei einer mittelmäßigen Pfropfdichte nicht mehr an die Ankerpunkte auf der Oberfläche knüpfen.

Um mit dieser Methode Polymerbürsten auf der Oberfläche zu generieren, müssten die Polymerketten ihre günstige Knäuelkonformation verlassen und in einen gestreckten Zustand übergehen. Dies ist jedoch mit einem enormen Entropieverlust gekoppelt, der meist nicht durch die Enthalpie der Bindungsknüpfung des Polymers an die Oberfläche ausgeglichen

werden kann.¹ Daher ist die erfolgreiche Synthese von Polymerbürsten mittels der *grafting-to*-Methode sehr unwahrscheinlich.

Grafting-from

Mit Hilfe der *grafting-from*-Methode kann die Diffusionsbarriere, die bei der *grafting-to*-Methode auftritt, umgangen werden. Bei dieser Technik werden Initiatorgruppen kovalent an die Oberfläche gebunden. Von diesen aus kann zu einem späteren Zeitpunkt die Polymerisation gestartet werden. Die Polymerketten werden somit *in situ* durch eine Oberflächen-initiierte Polymerisation generiert (Abbildung 5).¹⁶ Dadurch, dass hier ausschließlich die kleinen Monomer-Moleküle die aktiven Kettenenden erreichen müssen, besteht keine Diffusionshinderung. Daher kann eine Vielzahl an Polymerketten ausgehend von den auf der Oberfläche verankerten Initiatormolekülen erhalten werden, was einer hohen Pfropfdichte σ entspricht.¹⁵ Somit ist es sogar möglich, immobilisierte Polymerketten zu synthetisieren, deren Ankerabstand D viel kleiner ist als ihr Gyrationradius R_g ($D \ll R_g$).¹⁸



Abbildung 5: *Grafting-from*-Methode: Die Polymerketten werden ausgehend von auf der Oberfläche verankerten Initiatormolekülen generiert. Die hell markierten Segmente stellen die aktiven Polymerisationszentren dar, von denen aus die Polymerisation gestartet werden kann. Aufgrund des geringen Platzbedarfs der Monomere kommt es zu keiner Hinderung der Monomerdiffusion hin zu den aktiven Zentren der wachsenden Ketten. Dadurch können viele Ankergruppen angesprochen und somit hohe Pfropfdichten σ erreicht werden.

Aber auch die *grafting-from*-Methode kann einige Nachteile mit sich bringen. Zu nennen sind hier die Limitierung der Oberflächenbedeckung durch den Initiator und eine begrenzte Initiatoreffizienz.¹³ Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass meist nicht alle Initiatormoleküle eine Polymerisation starten.¹⁷ Durch die hohe lokale Konzentration an wachsenden Ketten können zudem Nebenreaktionen eine wichtige Rolle spielen.^{13,19} Ferner kommt es oft zu einem parallelen Wachstum freier Polymerketten in der Lösung. Aus diesen Gründen können bei der *grafting-from*-Technik breitere Molekulargewichtsverteilungen als bei herkömmlichen Polymerisationen in homogener Lösung auftreten.¹³ Neben dem Verlust der Kontrolle über Kettenlänge und Molekulargewichtsverteilung kann sich auch die Analyse der gepfropften Ketten sehr schwierig gestalten,¹⁵ da meist nur eine geringe Menge Polymer kovalent an die Oberfläche gebunden ist bzw. diese Ketten vor der Analyse von der Oberfläche getrennt werden müssen.

Trotz dieser möglichen Komplikationen stellt die *grafting-from*-Technik eine attraktive Methode zur Synthese von Polymerbürsten dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Polystyrolgepfropfte Siliciumoberflächen unter Verwendung dieser *grafting-from*-Methode synthetisiert.

Konzept der *grafting-from*-Technik

Pionierarbeiten auf dem Gebiet der *grafting-from*-Technik leisteten *PRUCKER* und *RÜHE*.²⁰ In ihren Arbeiten konzipierten sie ein Initiatormolekül auf der Basis einer Azo-Komponente für die Oberflächen-initiierte freie radikalische Polymerisation (Abbildung 6).^{7,21}

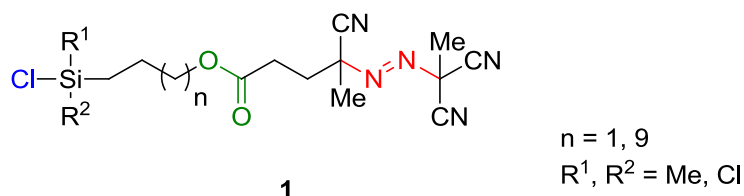


Abbildung 6: Initiatormolekül auf der Basis einer Azo-Komponente für die *grafting-from*-Methode. Farblich hervorgehoben sind die für das Initiatormolekül relevanten funktionellen Einheiten: Die Ankergruppe (blau), mit der das Initiatormolekül an die Oberfläche gebunden wird, der eigentliche Initiator (rot), der unter Stickstofffreisetzung eine radikalische Polymerisation startet, und eine spaltbare Gruppe (grün), die die spätere Ablösung des Polymers von der Oberfläche ermöglicht.

Dieses von *PRUCKER* und *RÜHE* entwickelte Initiatormolekül besitzt drei Funktionalitäten: eine Ankergruppe, mit der es in einer chemischen Reaktion kovalent an eine Oberfläche gebunden werden kann (blau), den Initiator, welcher durch Aufheizen unter Stickstofffreisetzung zerfällt und eine Oberflächen-initiierte freie radikalische Polymerisation startet (rot), und eine spaltbare Gruppe, mit der das gepfropfte Polymer im Anschluss an die Polymerisation durch eine chemische Reaktion von der Oberfläche gelöst werden kann (grün). So können die synthetisierten Ketten hinsichtlich ihres Molekulargewichtes bzw. ihrer Polydispersität untersucht werden.⁷ In Abbildung 7 ist das Konzept der Oberflächen-initiierten Polymerisation mittels auf der Oberfläche kovalent gebundener Initiatormoleküle schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird die Oberfläche durch eine kovalente Bindungsknüpfung mit der Ankergruppe funktionalisiert. Die Polymerisation wird im nächsten Schritt durch die Aktivierung des Initiators gestartet. Bei *PRUCKER* und *RÜHE* geschieht dies durch einen thermischen Zerfall des auf der Basis einer Azo-Komponente an die Oberfläche gekoppelten Initiatormoleküls unter Stickstofffreisetzung. Im Anschluss an die Polymerisation kann das gepfropfte Polymer zur Analyse durch Esterspaltung von der Oberfläche gelöst werden.

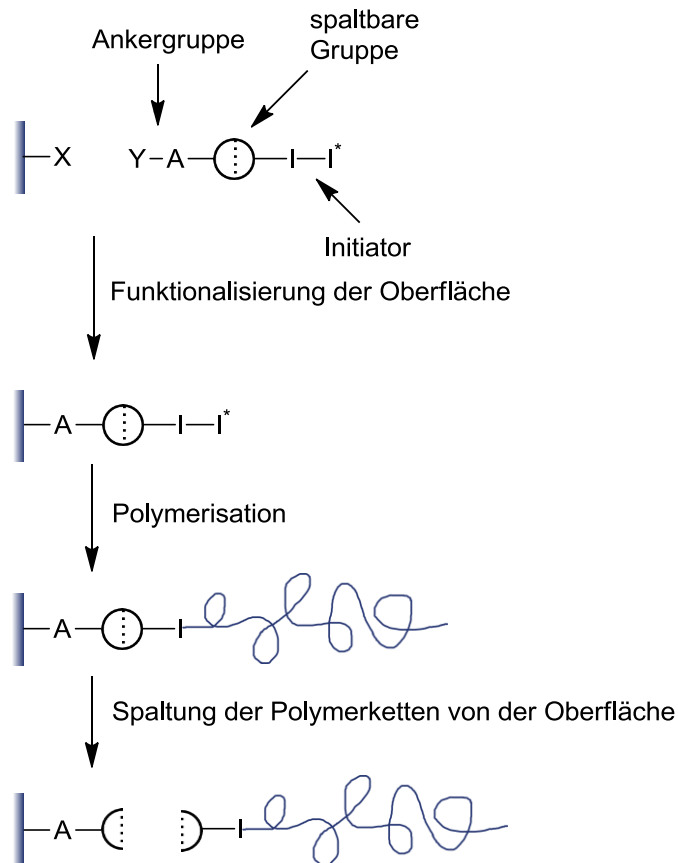


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Oberflächen-initiierten Polymerisation nach *PRUCKER* und *RÜHE*. Zunächst wird die Ankergruppe kovalent an die Oberfläche gebunden. Dann wird die Polymerisation durch die Aktivierung des Initiators gestartet. Und im Anschluss kann die Polymerkette von der Oberfläche gelöst und analysiert werden.

3.1.3. Skalierung von Polymerbürsten

Die theoretische Beschreibung der Schichtdicke L von Polymerbürsten beruht auf der Grundlage der freien Energie F . Das Minimum der freien Energie F bestimmt den Gleichgewichtszustand, indem sich die Polymerketten befinden.²² Die freie Energie setzt sich dabei aus zwei Beiträgen zusammen. Der repulsiven Wechselwirkungsenergie zwischen den statistischen Segmenten F_{WW} und der Energiedifferenz zwischen gestreckten und ungestreckten Polymerketten, der elastischen freien Energie F_{el} .

$$F = F_{WW} + F_{el} \quad (1)$$

Wie bereits beschrieben, kommt es bei hohen Pfropfdichten σ ($D < 2 R_g$) zur Überlappung der Polymerknäuel. Um die Segment-Segment-Wechselwirkung zu reduzieren, strecken sich die Ketten senkrecht von der Oberfläche weg. Dies führt zu einer Erhöhung der Schichtdicke L . Die Wechselwirkungsenergie F_{WW} wird somit zwar herabgesetzt, aber gleichzeitig wird die elastische freie Energie F_{el} drastisch erhöht, da mit der Streckung die Anzahl möglicher Konformationen der Kette stark reduziert wird, was einem Entropieverlust entspricht.¹⁴

Flache Substrate

Erste theoretische Ansätze zur Beschreibung von Polymerbürsten auf flachen Substraten wurden von ALEXANDER²³ und DE GENNES^{24,25} durchgeführt.²⁶ Betrachtet werden ungeladene, flexible Polymerketten mit dem Polymerisationsgrad N , die kovalent mit einem Ende an eine nichtadsorbierende flache Oberfläche gebunden sind. Die Ketten sind gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt und ihr Ankerabstand D ist dabei viel kleiner als der Gyrationradius R_g der freien Kette, so dass die Polymerketten gestreckt vorliegen.¹⁴ Die Ketten sind alle gleich lang und werden nach ALEXANDER in eine Sequenz von *blobs* mit dem Durchmesser D unterteilt. Diese *blobs* werden als harte Kugeln betrachtet, die den Raum dichtgedrängt ausfüllen.²⁵ In Abbildung 8 ist schematisch das *blob*-Modell nach ALEXANDER dargestellt.

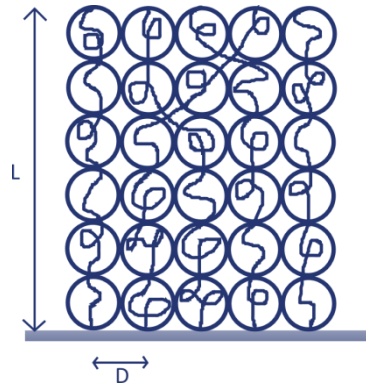


Abbildung 8: Schematische Darstellung von Polymerbürsten im Modell nach ALEXANDER zur theoretischen Beschreibung der Schichtdicke L auf flachen Substraten. Die Ketten werden in eine Sequenz von *blobs* mit dem Durchmesser D unterteilt, die als harte Kugeln betrachtet werden und den Raum dichtgedrängt ausfüllen.

Zur theoretischen Beschreibung der Schichtdicke L nach ALEXANDER müssen zwei Annahmen getroffen werden. Die erste Annahme besagt, dass das Segmentdichteprofil der Bürsten stufenförmig und die Konzentration statistischer Segmente innerhalb der Ketten konstant ist.¹⁴ Nach der zweiten Annahme liegen alle Ketten gleichmäßig gestreckt vor. Somit befinden sich alle Kettenenden der gepropften Polymere im gleichen Abstand L zur Oberfläche.^{14,22} Werden nun die Beiträge der Wechselwirkungsenergie F_{ww} und der elastischen freien Energie F_{el} in Gleichung 1 eingesetzt und der Betrag der freien Energie F in Bezug auf L minimiert, wird folgende Abhängigkeit der Schichtdicke L für Polymerbürsten auf flachen Substraten in einem guten Lösungsmittel erhalten:¹

$$L \sim N\sigma^{1/3} \quad (2)$$

Die wichtigste Erkenntnis, die aus Gleichung 2 gewonnen werden kann, ist die lineare Abhängigkeit der Schichtdicke L von dem Polymerisationsgrad N . Dies weist einen Unterschied zur Ausdehnung einer freien Polymerkette in einem guten Lösungsmittel auf. Hier ändert sich der Gyrationradius R_g in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad N nach folgender Beziehung:

$$R_g \sim N^{0,59} \quad (3)$$

Den Gleichungen 2 und 3 ist zu entnehmen, dass die Schichtdicke L einer Polymerbürste eine viel stärkere Abhängigkeit in Bezug auf den Polymerisationsgrad N als der Gyrationradius R_g einer freien Kette aufweist. Zudem besteht bei gepfropften Polymeren im Vergleich zu einer freien Polymerkette zusätzlich eine Abhängigkeit zur Pfropfdichte σ .¹⁵ Die Schichtdicke L ist direkt proportional zur dritten Wurzel der Pfropfdichte σ .¹²

Experimentell konnte die Gültigkeit des Skalierungsgesetzes in Gl. 2 von GENZER *et al.* bestätigt werden.²⁷ In ihren Arbeiten präparierten sie flache Silikasubstrate mit Trichlorsilaninitiatormolekülen für die Oberflächen-initiierte ATRP. Durch das Mischen des Initiator-moleküls mit Paraffinöl und anschließendem Verdampfen gelang es ihnen, einen Konzentrationsgradienten des Initiator-moleküls auf dem Silikasubstrat zu erzeugen. Nach der Polymerisation von Polyacrylamid ($M_w = 17.000$ g/mol; PDI = 1,7) wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit der Initiator-konzentration auf der Oberfläche in einem guten Lösungsmittel bestimmt. GENZER *et al.* fanden bei einer Pfropfdichte von $\sigma = 0,065$ Ketten/nm² einen Übergang in der Abhängigkeit der Schichtdicke L von der Pfropfdichte σ . Während bei Pfropfdichten $\sigma < 0,065$ Ketten/nm² die Schichtdicke L eine Proportionalität zu σ^0 aufwies, wie es das Skalierungsgesetz für Polymerketten mit Pilzgestalt voraussagt ($L \sim N\sigma^0$), änderte sich die Abhängigkeit der Schichtdicke L zur Pfropfdichte bei $\sigma = 0,065$ Ketten/nm² von 0 zu 1/3. GENZER *et al.* untersuchten in ihren Studien gepfropft Polyacrylamid mit einer Pfropfdichte σ bis zu 0,2 Ketten/nm². Wohingegen YAMAMOTO *et al.*²⁸ und MOH *et al.*²⁹ in ihren Arbeiten gepfropft Polymethylmethacrylat mit Pfropfdichten σ bis zu 0,7 bzw. 0,8 Ketten/nm² untersuchten. Sie fanden heraus, dass die Gültigkeit des Skalierungsgesetzes in Gl. 2 auf niedrige bis mittlere Pfropfdichten σ (0,05 – 0,4 Ketten/nm²) beschränkt ist. Die Polymerketten befinden sich in einem *halbverdünnten* Zustand (Semidilute Polymer Brush, SDPB; Abbildung 9 mitte). Wird die Pfropfdichte σ weiter erhöht, bilden sich *konzentrierte* Polymerketten (Concentrated Polymer Brush, CPB; Abbildung 9, rechts) aus. Hier ändert sich das Skalierungsverhalten dahingehend, dass der Exponent der Pfropfdichte σ ansteigt. MOH *et al.* konnten in ihren Studien bei hohen Pfropfdichten σ (0,4 – 0,7 Ketten/nm²) einen Anstieg von 1/3 auf $\sim 3/5$ feststellen.²⁹ Desweiteren besteht der Verdacht, dass bei einem weiteren Anstieg der Pfropfdichte σ ($> 0,7$ Ketten/nm²) der Exponent den Wert 1 annimmt. Diese Annahme wird durch die Arbeiten von HALPERIN *et al.* untermauert.³⁰ In ihren theoretischen Berechnungen beschreiben sie ein lineares Verhalten zwischen der Schichtdicke L und der Pfropfdichte σ bei sehr hohen Pfropfdichten ($\sigma \rightarrow 1$). In Abbildung 9 sind schematisch die unterschiedlichen Konformationen gepfropfter Polymere in Abhängigkeit der Pfropfdichte σ nach MOH *et al.* dargestellt.²⁹

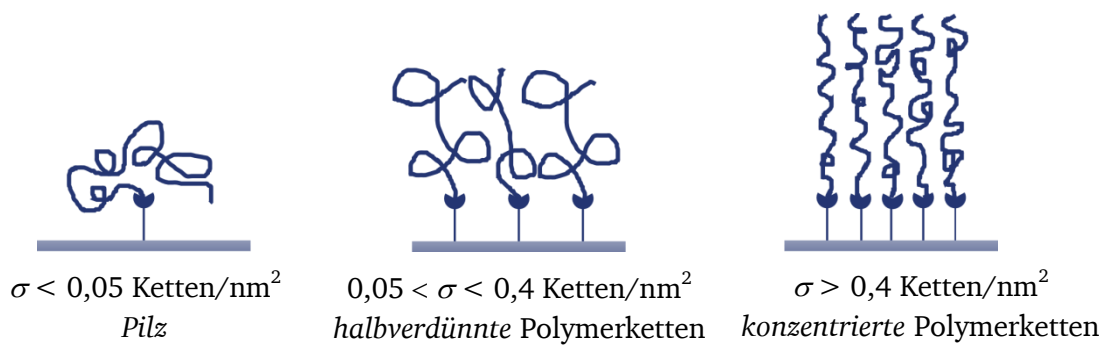


Abbildung 9: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konformationen gefropfter Polymere in Abhängigkeit der Pfropfdichte σ . Nach *MOH et al.*²⁹ liegen gefropfte Polymerketten mit einer Pfropfdichte $\sigma < 0,05$ Ketten/nm² in der *Pilz*gestalt vor (links). Bei Polymerketten, die eine Pfropfdichte $\sigma > 0,05$ Ketten/nm² aufweisen, wird von *Polymerbürsten* gesprochen. Liegt die Pfropfdichte σ zwischen 0,05 – 0,4 Ketten/nm² befinden sich die Polymerketten in einem *halbverdünnten* Zustand (mitte). Bei Pfropfdichten $\sigma > 0,4$ Ketten/nm² handelt es sich um *konzentrierte Polymerbürsten*.

Das *blob*-Modell nach *ALEXANDER* bietet eine einfache Möglichkeit zur Beschreibung von *halbverdünnten* Polymerbürsten auf flachen Substraten. Es gibt ein Verständnis der hydrodynamischen Eigenschaften dieser *Bürsten* sowie der Eigenschaften, die auf der Störung des Gleichgewichtes zwischen Segment-Segment-Wechselwirkung und der Streckung der Ketten beruhen.¹⁴ Allerdings behandelt das Modell nach *ALEXANDER* nicht die Details der Kettenkonformation oder das Dichteprofil der Kettensegmente in einem bestimmten Abstand zur Oberfläche.

Weiterführende theoretische Betrachtungen beruhen auf der numerischen und analytischen self-consistent field Theorie (SCF).³¹⁻³³ Auch Computersimulationen³⁴ mit Hilfe der Molecular Dynamics und der Monte Carlo Methode wurden zur Beschreibung von *Polymerbürsten* durchgeführt.¹

Sphärische Oberflächen

Die Skalierung gefropfter Polymerketten auf sphärischen Substraten ist nahezu identisch zu derart planaren Oberflächen. Allerdings muss hier zusätzlich die Ausdehnung der Polymerketten in Abhängigkeit des Abstandes von der Oberfläche berücksichtigt werden. Die Größe der *blobs* variiert bei sphärischen Oberflächen linear mit dem radialen Abstand.³⁵ Eine wichtige Rolle spielt der Abstand der Polymerketten von der Oberfläche. Liegen die Ketten nahe der Oberfläche stark gestreckt vor, so kann es bei einer ausreichenden Kettenlänge aufgrund des vergrößerten Volumens zu einem Übergang von *konzentrierten* Polymerbürsten (CPB) in einen *halbverdünnten* Zustand (SDPB) kommen (Abbildung 10).³⁶

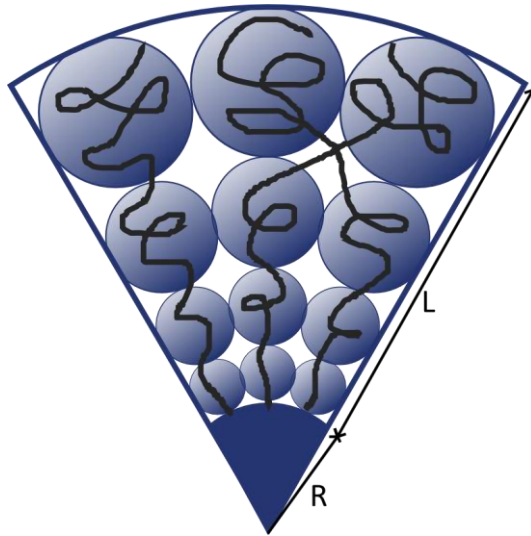


Abbildung 10: Schematische Darstellung des *blob*-Modells auf sphärischen Oberflächen. Auf sphärischen Substraten mit dem Radius R steigt der Durchmesser der *blobs* mit größer werdendem Abstand von der Oberfläche. Die gepropften Polymerketten können aufgrund des vergrößerten Volumens von dem Zustand der *konzentrierten* Polymerkette (CPB) in einen *halbverdünnten* Zustand (SDPB) übergehen.

Dieser bei sphärischen Oberflächen auftretende Übergang von CPB in SDPB unter der Voraussetzung hoher Pfropfdichten σ und hohen Molekulargewichten M_n, M_w stellt einen wichtigen Unterschied zu flachen Substraten dar. Ein weiterer Unterschied liegt in der Skalierung dieser beiden Zustände. Während bei flachen Substraten die Schichtdicke L eine lineare Abhängigkeit zum Polymerisationsgrad N aufweist (Gleichung 2), kommt es bei sphärischen Oberflächen in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades N zu unterschiedlichen Verhaltensweisen. Experimentell konnte von *DUKES et al.*³⁶ folgende Abhängigkeit gefunden werden:

$$\text{CPB: } L \sim N^{0,8} \quad (4)$$

$$\text{SDPB: } L \sim N^{0,6} \quad (5)$$

Die experimentellen Ergebnisse von *DUKES et al.*³⁶ zeigen, dass die Schichtdicke L bei gepropften Polymerbürsten auf einer sphärischen Oberfläche von einer $L \sim N^{0,8}$ Abhängigkeit im CPB Zustand bei hohen Kettenlängen in eine $L \sim N^{0,6}$ Abhängigkeit im SDPB Zustand übergeht. Theoretisch ist auch eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke L zum Polymerisationsgrad N bei Polymerbürsten einer hohen Pfropfdichte σ denkbar. Allerdings nur unter der Voraussetzung sehr kurzer Polymerketten und einer sehr geringen Krümmung der Oberfläche, d. h. wenn $L/R \rightarrow 0$ geht. Dies konnte jedoch bisher noch nicht experimentell bestätigt werden.

3.1.4. Gefropfte Polymere in einer Polymermatrix

Die physikalischen Eigenschaften gefropfter Polymerketten in einer Matrix aus Polymerketten des gleichen Polymers unterscheiden sich erheblich von den Eigenschaften der bisher betrachteten gefropften Ketten in einem guten Lösungsmittel.

Die freien Polymerketten des Matrixpolymers können zwischen die gefropften Ketten der Schale dringen und diese aufquellen. Die gefropften Ketten strecken sich von der Oberfläche weg und es wird von einer Benetzung der Schale gesprochen.³⁷ Dieser Prozess des Aufquellens wird durch die Mischungsentropie der freien und gefropften Polymerketten hervorgerufen. Neben der Mischungsentropie setzt sich die freie Energie zudem aus einer elastischen Komponente der gefropften Ketten zusammen. Diese limitiert das Aufquellen der gefropften Polymerketten.²⁵ Dominiert diese elastische Komponente, werden die freien Polymerketten von der Schale verdrängt. Als Folge kollabieren die gefropften Ketten der nun entnetzten Schale (Abbildung 11).³⁷

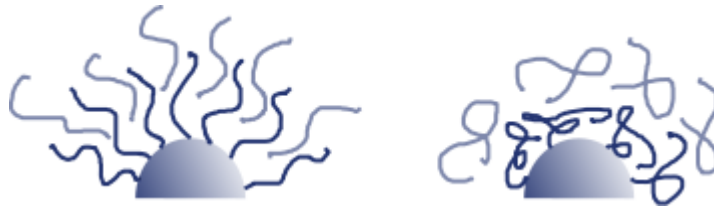


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Be-/Entnetzung gefropfter Polymerketten in einer Polymermatrix aus demselben Polymer. Überwiegt die Mischungsentropie, können die freien Ketten zwischen die gefropften Ketten dringen und die Schale benetzen (links). Dominiert die elastische Komponente, tritt Entnetzung auf und die gefropften Ketten kollabieren auf der Oberfläche (rechts).

Die Konformation der gefropften Polymerketten in einer Polymermatrix hängt neben der Pfropfdichte σ von den Molekulargewichten der freien $M_{n,\text{frei}}$ und gefropften $M_{n,\text{gef.}}$ Polymerketten ab. In Abbildung 12 ist schematisch das Phasendiagramm nach *GREEN et al.*³⁸ dargestellt.

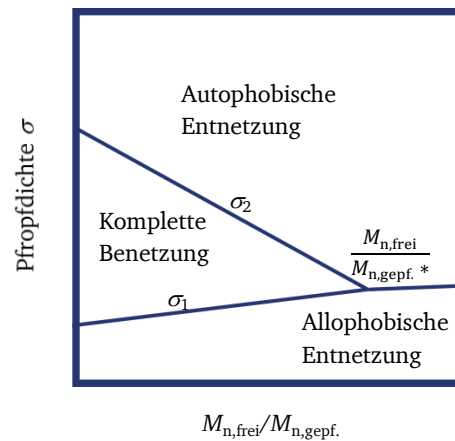


Abbildung 12: Schematisches Phasendiagramm zur Stabilität gefropfter Polymerketten in einer Polymerschmelze desselben Polymers. Es können drei unterschiedliche Regionen ausgemacht werden: 1) Allophobische Entnetzung: Die Allophobische Entnetzung tritt bei einer niedrigen Pfropfdichte σ auf. Hier sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln größer als die Wechselwirkungen zwischen den gefropften und freien Polymerketten. 2) Komplette Benetzung: Im Bereich mittlerer Pfropfdichten σ dringen die freien Polymerketten zwischen die gefropften Ketten und es kommt zu einer vollständigen Benetzung. 3) Autophobische Entnetzung: Die Autophobische Entnetzung tritt bei höheren Pfropfdichten σ als Konsequenz der freien Energiebilanz zwischen der Mischungsentropie und der elastischen Komponente auf. Ist der Quotient $M_{n,frei}/M_{n,gepf.} > M_{n,frei}/M_{n,gepf.}^*$, tritt bei allen Pfropfdichten σ Entnetzung auf.³⁸

Bei einer mittleren Pfropfdichte σ dringen die freien Polymerketten zwischen die gefropften Ketten und benetzen so die Schale. Dies hat ein Aufquellen der gefropften Ketten zur Folge und führt zu einer stabilen Dispersion. Dieser Bereich der kompletten Benetzung wird bei der Pfropfdichte σ_1 durch den Allophobischen Bereich und bei der Pfropfdichte σ_2 durch den Autophobischen Bereich abgegrenzt. Beide Bereiche sind durch eine Entnetzung der Schale mit folgender Aggregation der Partikel gekennzeichnet. Die Allophobische Entnetzung tritt bei einer niedrigen Pfropfdichte σ auf, bei der die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln größer sind als die Wechselwirkungen zwischen den gefropften und freien Polymerketten. Die Autophobische Entnetzung hingegen beschreibt den Bereich einer hohen Pfropfdichte σ und tritt wie oben beschrieben als Konsequenz der freien Energiebilanz zwischen der Mischungsentropie und der elastischen Komponente auf.³⁸

3.2. Silikapartikel

In der Literatur sind *grafting-from*-Polymerisationen sowohl von flachen Substraten^{16,18,39,40} als auch sphärischen Partikeln^{7,41-43} beschrieben. Der Vorteil nanoskaliger Partikel liegt darin begründet, dass aufgrund des vergrößerten Oberfläche-zu-Volumenverhältnisses mehr Polymer an der Oberfläche verankert werden kann und somit eine Analyse der gepfropften Ketten nach deren Ablösung ermöglicht wird.⁴³ Als anorganisches Trägermaterial finden beispielsweise Gold-,⁴⁴⁻⁴⁶ Eisenoxid-,^{47,48} Cadmiumsulfid-⁴⁹ und Cadmiumselenid-⁵⁰ Partikel Verwendung. Eine Sonderstellung als anorganisches Kernmaterial in Hybridpartikeln nehmen allerdings Silikapartikel ein. Diese zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit, mechanische Stabilität, kostengünstige Synthese, variabel einstellbare Partikelgröße und hohe spezifische Oberfläche aus.⁵¹ Kolloidale Silikapartikel sind ferner wegen ihrer präzise einstellbaren Partikelgröße sowie einfachen Synthese und Funktionalisierung von besonderem Interesse.²⁰ Durch ihre Biokompatibilität erschließen sie zudem ein weites Anwendungsspektrum im medizinischen Bereich.⁵²

3.2.1. Synthese von Silikapartikeln

Silikapartikel können auf vielfältige Weise synthetisiert werden. Neben der Synthese pyrogener Kieselsäure durch Flammpyrolyse, sprich der Verbrennung eines homogenen Gemisches aus dampfförmigem Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und Sauerstoff,⁵³ können kolloidale Partikel beispielsweise mittels Mikroemulsion dargestellt werden.⁵⁴

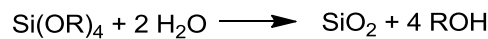
Bereits im 19. Jahrhundert konnte Berzelius durch die Reaktion von Ammoniumhydroxid mit Hydrofluorsiliciumsäure ein Sol hydratisierten Silikas erhalten. In späteren Arbeiten wurden daneben auch Natriumsilikat, Fluoride, Chloride, Sulfide und Ester der *ortho*-Kieselsäure als Siliciumquelle genutzt.⁵⁵ Heute kommt der Sol-Gel-Methode aufgrund ihrer Vielseitigkeit eine besondere Bedeutung zu.⁵⁶ Nach der (partiellen) Hydrolyse eines Alkoxysilans kann dieses in einer Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung zu Si-O-Si verbrückten oligomeren Einheiten polymerisieren.⁵⁷ Im weiteren Reaktionsverlauf bilden sich durch intramolekulare Kondensationsreaktionen kolloidale SiO₂-Partikel aus.^{57,58} Wird im sauren Medium gearbeitet (pH < 4), kommt es durch Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen zur Ausbildung von lockeren dreidimensionalen Netzwerken.⁵⁸ Im basischen Milieu hingegen wachsen die entstanden Primärpartikel zu monodispersen, amorphen Silikapartikeln mit Durchmessern von 50 nm bis hin zu 2 µm.⁵⁹ Die unterschiedlichen Morphologien in Abhängigkeit des pH-Wertes sind auf die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse zurückzuführen. In sauren Dispersionen ist die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse viel größer als die der Kondensationsreaktion. Somit werden bevorzugt viele oligomere Si-O-Si Strukturen gebildet, die im Weiteren unkontrolliert kondensieren. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt im Basischen mit steigendem Hydrolysegrad zu. Daher neigen hier die Primärpartikel zum Wachstum.⁵⁶

Um monodisperse Partikel geringer Größenverteilung zu erlangen, muss zum einen die Nukleationsphase strikt vom Wachstumsschritt getrennt ablaufen. Und zum anderen darf es während der Wachstumsphase zu keiner Sekundärnukleation kommen.⁶⁰ LaMer *et al.* beschreiben in ihren Arbeiten die allgemeinen Bedingungen der Synthese monodisperser kolloidaler Partikel anhand von Schwefelkolloiden.⁶¹ Die Nukleation wird durch eine kurzzeitige Übersättigung des Sols hervorgerufen, wobei durch die Partikelbildung eine unterkritische Konzentra-

tion erreicht wird. Diese garantiert in einem langen Wachstumsprozess die Monomeraddition über Kondensationsreaktionen an die vorhandenen Partikel unter Ausschluss einer Sekundärnukleation. Im Fall von Silikapartikeln kommt es durch Deprotonierungen der Silanolfunktionen an der Oberfläche zu repulsiven Kräften der Partikel untereinander, so dass die Kolloide keine Aggregate bilden können, sondern einzelne Partikel fein verteilt in der Dispersion vorliegen.^{60,62}

Aufbauend auf den Arbeiten von *KOLBE* war es *STÖBER*, der 1968 in seinen bahnbrechenden Arbeiten⁵⁹ die Reaktionsbedingungen zur Synthese monodisperser Silikapartikel mit einem definierten Durchmesser beschrieb.⁶³ Die Synthese kolloidaler Silikapartikel ausgehend von Alkoxysilanen in alkoholischen Medien, basisch katalysiert mittels Ammoniak, wird noch heutzutage ihm zu Ehren als Stöber-Prozess bezeichnet.

Stöchiometrisch wird die Bruttoreaktion eines Alkoxysilans, meist Tetraethoxysilan (TEOS), zum Silikapartikel durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:²⁰



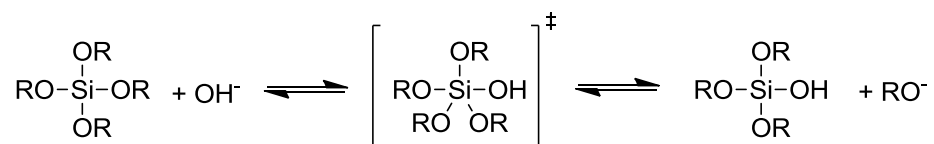
Schema 1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von Silikapartikeln ausgehend von einem Alkoxysilan.

Die Hydrolyse des Alkoxysilans erfolgt dabei wie in Schema 2 dargestellt schrittweise.



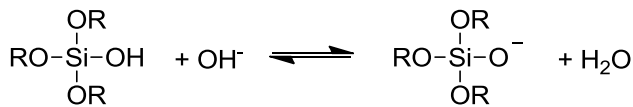
Schema 2: Schrittweise Hydrolysereaktion eines Alkoxysilans.

Die Hydrolysereaktion wird dabei wie in Schema 3 dargestellt in alkoholischer Lösung, meist Ethanol, durch den nukleophilen Angriff eines Hydroxidions an ein zentrales Siliciumatom ausgelöst ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus).^{56,64}



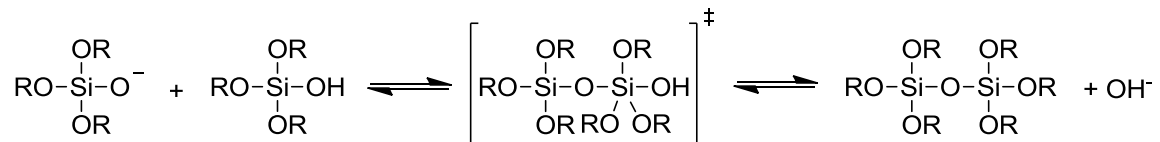
Schema 3: Mechanismus zur Hydrolysereaktion eines Alkoxysilans in einem basischen Medium.

Die relativ hohe Elektronegativität des Siliciums schwächt die OH-Bindung, so dass die Silanolgruppe leicht deprotoniert werden kann (Schema 4).



Schema 4: Deprotonierung der Silanolgruppe zur aktiven Spezies der Kondensationsreaktion.

Die deprotonierte Silanolgruppe wiederum leitet wie in Schema 5 gezeigt die Kondensationsreaktion durch ihren nukleophilen Angriff auf ein Siliciumatom ein.⁵⁶



Schema 5: Basische Kondensationsreaktion im Stöber-Prozess.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Synthese kolloidaler Silikapartikel ist die Hydrolyse. Für die Kondensationsreaktion wurde eine mindestens drei Mal schnellere Geschwindigkeit festgestellt.⁶³ Somit wird unter basischen Bedingungen die vollständig hydrolysierte Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ nicht als Zwischenstufe erhalten.

Die im Nukleationsschritt gebildeten nanoskopischen Partikel sind sehr polydispers. Im Laufe des Wachstumschrittes nimmt die Polydispersität stetig mit größer werdendem Partikeldurchmesser d ab. Somit ist das Partikelwachstum selbstschärfend.⁶⁵

Von besonderer Wichtigkeit im Stöber-Prozess ist die Kontrolle der Reaktionsbedingungen, da der Partikeldurchmesser d über die Temperatur, den pH-Wert und die Konzentration der Reaktionspartner, vor allem durch die Wasser- und Ammoniakkonzentration variiert werden kann.⁶⁰ Der Partikeldurchmesser d nimmt beispielsweise mit sinkender Temperatur oder steigender Ammoniakkonzentration zu.⁶³

Auch die Alkylreste des Alkoxysilans sowie des alkoholischen Lösungsmittels haben einen Einfluss auf den Partikeldurchmesser d . Je länger und sterisch anspruchsvoller diese sind, desto langsamer ist die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion.^{57,59} Dies bedeutet, dass der Wachstumsschritt gegenüber dem Nukleationsschritt gefördert wird und sich somit größere Partikel bilden. Schon STÖBER synthetisierte mit Tetramethoxysilan Partikel mit einem Durchmesser < 200 nm (Reaktionszeit < 1 Minute), während unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Tetrapentoxysilan in n -Propanol und n -Butanol nicht nur die Reaktionszeit erheblich anstieg (bis zu 24 Stunden für die quantitative Kondensation), sondern auch Partikeldurchmesser von $2 \mu\text{m}$ erhalten wurden.⁵⁹

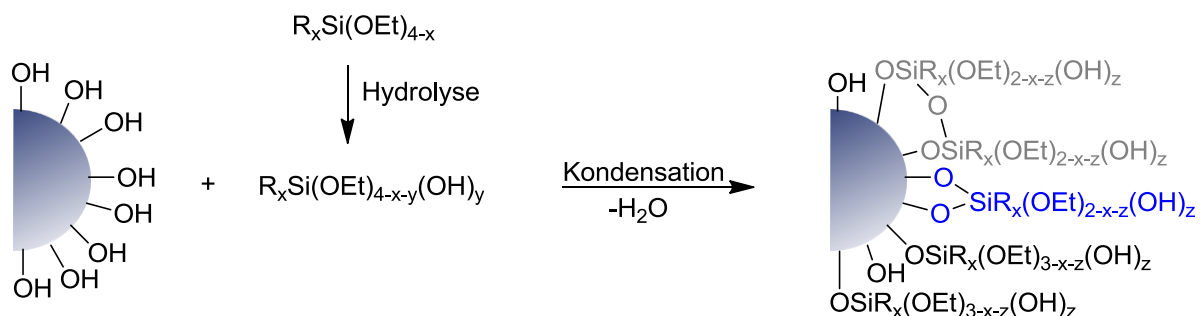
Wie bereits erwähnt, wird im Stöber-Prozess meist TEOS als Alkoxysilan genutzt. Um Partikel mit einem größeren definierten Durchmesser d darzustellen, wird somit nicht ein sterisch anspruchsvolleres Alkoxysilan verwendet, da die Gefahr einer Sekundärnukleation als Folge der hohen Alkoxykonzentration nicht ausgeschlossen werden kann. Vielmehr werden zunächst Saatkeime synthetisiert, die im weiteren Verlauf entweder durch eine Abfolge konsekutiver

Schritte oder durch eine semikontinuierliche Zudosierung der Reaktanden bis hin zur gewünschten Partikelgröße weiterwachsen.⁶⁶

Die Synthese kleiner monodisperser Silikapartikel ($d < 50$ nm) gestaltet sich mit Hilfe des Stöber-Prozesses hingegen schwieriger. Aufgrund der verkürzten Wachstumsphase steht den Partikeln nicht genügend Zeit zur Verfügung, um eine einheitliche Größenverteilung zu erreichen. *YOKOI et al.* entwickelten in Anlehnung an den Stöber-Prozess eine Strategie zur Synthese von Silikapartikeln mit einem Durchmesser von 12-23 nm, indem sie die basische Aminosäure L-Lysin statt NH_3 als Katalysator einsetzten.⁶⁷ Zudem wird zusätzlich Octan hinzugesetzt und die Reaktion im wässrigen Medium ausgeführt. Eine Weiterführung zur Synthese monodisperser kleiner Silikapartikel stellt die Arbeit von *HARTLEN et al.* dar.⁶⁸ Hier werden monodisperse Partikel mit Durchmessern von 15 nm erhalten. Dabei wird das organische Lösungsmittel Cyclohexan auf die wässrige, mit L-Arginin als Katalysator versetzte Phase gezogen. TEOS wird vorsichtig auf die organische Phase gegeben. So wird eine langsame Abgabe des Alkoxysilans in das wässrige Reaktionsmedium garantiert und eine Hydrolyse vor dem Eingreifen in die Reaktion verhindert.

3.2.2. Funktionalisierung von Siliciooberflächen

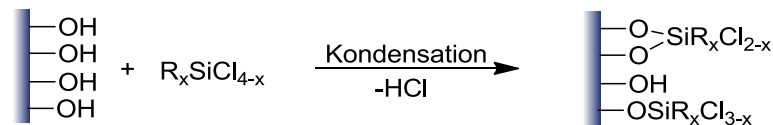
Nach dem Stöber-Prozess synthetisierte Silikapartikel bilden in Ethanol/Wasser stabile Dispersionen. Dies ist nicht zuletzt auf die polaren, oberflächlich gebundenen Silanol-Gruppen zurückzuführen. Die hohe Polarität der Partikel führt aber gleichzeitig zu einer Inkompatibilität mit vielen organischen Lösungsmitteln. Ein einfacher Lösungsmittelwechsel ist aus diesem Grund nicht möglich, da es vorwiegend zur Aggregatbildung und somit zur Ausflockung kommt. Ein Lösungsmittelwechsel ist für die Weiterverarbeitung der Silikapartikel jedoch unumgänglich. Dieses Problem kann durch eine Funktionalisierung der Stöber-Partikel in dem ursprünglichen Reaktionsmedium Ethanol/Wasser gelöst werden. Hierfür werden bevorzugt Alkoxysilane der Form $\text{R}_x\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}$ verwendet, die wegen ihrer unpolaren Si-C-Bindung hydrolysestabil sind.⁶⁹ Die Wahl des organischen Restes R bestimmt das Wechselwirkungsverhalten der Partikel.⁷⁰ Daher kann zur Wahrung der Stabilität der Nanopartikel der Rest R gezielt auf das weiterführende Lösungsmittel abgestimmt werden. Die kovalente Anbindung der Alkoxysilane läuft analog zur Synthese von Stöber-Partikeln ab. Zunächst wird das Silan hydrolysiert und anschließend in einer Kondensationsreaktion mit den oberflächlich gebundenen Silanol-Gruppen unter Wasserabspaltung an das Partikel addiert (Schema 6).⁷¹



Schema 6: Funktionalisierungsreaktion von Stöber-Partikeln mit Alkoxysilanen. Die Alkoxysilane werden zunächst (teil)hydrolysiert bevor sie in einer Kondensationsreaktion unter Wasserfreisetzung kovalent an die Oberfläche gebunden werden.

Nicht alle oberflächlich gebundenen Silanol-Gruppen können aus sterischen Gründen mit einem Organosilan funktionalisiert werden.⁷¹ So sind auch nach der Silanisierung auf der Oberfläche noch Silanol-Gruppen vorhanden, deren Wechselwirkungsverhalten allerdings gegenüber dem Wechselwirkungsverhalten des organischen Restes R des Organosilans in den Hintergrund tritt. Finden nicht Monoalkoxysilane ihren Einsatz bei der Silanisierung, so können die Silane wie in Schema 6 dargestellt auch mehrfach an einen Partikel kondensieren (blau) oder über Sauerstoffbrücken mit weiteren Silanen vernetzen (grau). Zudem bilden sich durch Kondensationsreaktionen noch ungebundener Organosilane mit Nachbarmolekülen undefinierte zweidimensionale oligomere Netzwerke aus.⁷² Deren Kondensation an die Partikeloberfläche hat ein undefiniertes dreidimensionales Netzwerk zur Folge und führt somit zu einer nicht reproduzierbaren Schichtdicke.^{73,74} Die Funktionalisierung von Silikapartikeln aus dem Stöber-Prozess mit bi- oder trifunktionellen Alkoxysilanen unterliegt daher keiner Reaktionskontrolle. Wohldefinierte Monolagen sind unter diesen Bedingungen nicht synthetisierbar.

Auch durch die Verwendung nicht vernetzbarer Chlorsilane ist die Synthese einer wohldefinierten Monolage ausgeschlossen, da diese in wässrigen Lösungen gleich den Alkoxysilanen zunächst hydrolysieren, bevor eine Reaktion mit den oberflächlich gebundenen Silanol-Gruppen stattfindet.⁷⁰ Ausschließlich unter peinlichstem Wasserausschluss ist eine direkte Reaktion der Chlorsilane mit der Oberfläche unter Zuhilfenahme eines Amins als Katalysator realisierbar⁷⁴ und somit eine Reaktionskontrolle erzielbar. Zur Funktionalisierung von Stöber-Partikeln ist die Alternative der Chlorsilane selbstredend ungeeignet, da es wie oben beschrieben durch die Trocknung der Partikel zur Agglomeration kommen würde. Allerdings können Monolagen mittels Chlorsilanen beispielsweise auf Siliciumwafern hergestellt werden (Schema 7). Dies bringt den Vorteil einheitlicher Schichtdicken mit sich, die sehr einfach mit physikalischen Messmethoden, z. B. der Ellipsometrie, bestimmt werden können.



Schema 7: Silanisierung eines Siliciumwafers mit einem Chlorsilan. Wird unter peinlichstem Wasserausschluss gearbeitet, wird eine Hydrolyse des Chlorsilans verhindert. So kann dieses direkt unter HCl-Freisetzung an die Oberfläche gebunden werden. Eine Vernetzung des Funktionalisierungsreagenzes kann damit verhindert werden.

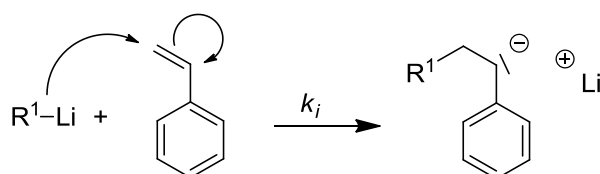
3.3. Anionische Polymerisation

Gepfropfte Polymere mittels der *grafting-from*-Technik können mit nahezu jeder Polymerisationsmethode synthetisiert werden, beispielsweise der freien radikalischen Polymerisation^{7,16,75,76} und kontrolliert radikalisch mit ATRP,^{39-41,77-81} RAFT^{42,82,83} und NMP⁸⁴⁻⁸⁷. Auch Oberflächen-initiierte kationische,^{17,88} ringöffnende (ROP),^{49,89-91} ringöffnende Metathese (ROMP)⁹²⁻⁹⁴ und photochemische^{95,96} Polymerisationen sind möglich. Am vielversprechendsten ist allerdings die anionische Polymerisation, da sie in Anbetracht ihres lebenden Charakters die beste Kontrolle über die Polymerarchitekturen sowie besonders einheitliche Kettenlängen ermöglichen sollte.⁴³

3.3.1. Allgemeine Grundlagen der anionischen Polymerisation

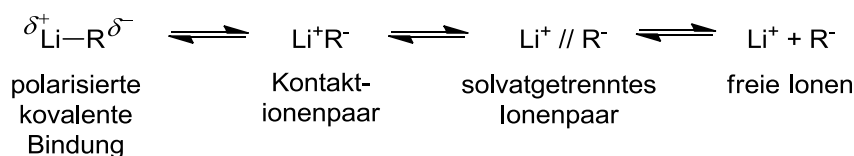
Die anionische Polymerisation zählt wie die radikalische Polymerisation zu den Kettenwachstumsreaktionen. Das Kettenwachstum wird hier durch Makroanionen wie beispielsweise Carbanionen oder Oxoanionen realisiert. Die Besonderheit gegenüber der radikalischen Polymerisation liegt darin begründet, dass hier quasi keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen auftreten. Somit liegen alle Kettenenden nach Verbrauch des Monomers weiterhin aktiv vor. Durch Zugabe weiteren Monomers kann die Polymerisation fortgesetzt werden. Daher wird auch von einer lebenden Polymerisation gesprochen.⁹⁷ Als Monomere finden vor allem Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten an der Doppelbindung ihren Einsatz, da diese die anionische Ladung am besten stabilisieren können. Aber auch zyklische Monomere können unter Ringöffnung anionisch polymerisiert werden. Monomere mit aciden Protonen müssen vor der Polymerisation geschützt werden, da es sonst zu einer schnellen Deaktivierung des Initiators käme. Im Anschluss an die Polymerisation kann die ursprüngliche Monomereinheit durch polymeranaloge Umsetzung wieder erhalten werden.⁹⁸

Der Initiierungsschritt der anionischen Polymerisation muss, um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu gewährleisten, schnell und für alle Ketten gleichzeitig erfolgen. Die Initiierung kann von einer Vielzahl an Initiatorklassen, wie z. B. Alkaliorganyle, Alkalimetalle, Alkaliamide, Grignard-Verbindungen und Alkalialkoholate, eingeleitet werden. Die Wahl des Initiators richtet sich immer nach dem zu polymerisierenden Monomer. Mit stark elektronenziehenden Substituenten an der Doppelbindung leiten schon Initiatoren mit geringer Basizität die anionische Polymerisation ein. Die Nucleophilie der Initiatormoleküle muss dementsprechend reziprok zur Elektrophilie der Monomere sein.⁹⁹ Am häufigsten finden, wie in Schema 8 dargestellt, Lithiumorganyle Verwendung.



Schema 8: Initiierungsschritt der anionischen Polymerisation von Styrol mittels Lithiumorganyl.

Die lithiumorganischen Verbindungen können dabei sowohl einen ionischen als auch einen kovalenten Charakter aufweisen.^{100,101} In Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration kann das Gleichgewicht zwischen einer polarisierten kovalenten Bindung bis hin zu freien Ionen verschoben werden (Schema 9). Die Reaktivität und somit die Initiierungsgeschwindigkeit steigen mit zunehmendem ionischen Charakter. Polare Lösungsmittel verschieben aufgrund einer besseren Solvatisierung das Gleichgewicht in Richtung ionogener Spezies und sorgen somit für eine Steigerung der Initiierungsgeschwindigkeit.



Schema 9: Gleichgewichte der verschiedenen Spezies von Lithiumorganylanen.

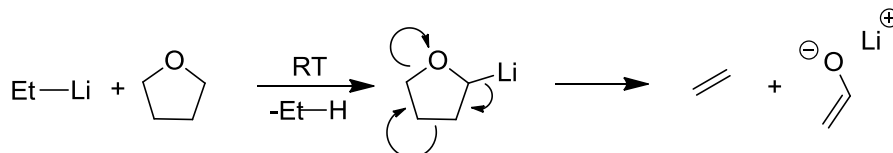
Nichtionogene Spezies können zudem assoziieren, da es sich bei diesen um Elektronenmangelverbindungen handelt, deren Anzahl an Valenzelektronen nicht ausreicht, um mit Zweielektronen-Zweizentrenbindungen alle verfügbaren Valenzorbitale des Metalls zu besetzen.¹⁰² Neben dem kovalenten Charakter der Kohlenstoff-Lithium Verbindungen ist vor allem die starke Aggregation¹⁰³ für die gute Löslichkeit der Lithiumorganyle in polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln verantwortlich.¹⁰⁴ Der Assoziationsgrad ist mit dem Grad der Verzweigung der Alkylsubstituenten gekoppelt. Das nichtverzweigte Lithiumorganyl *n*-Butyllithium liegt in Kohlenwasserstoffen als Hexamer in Form eines verzerrten Oktaeders vor, wohingegen die sterisch anspruchsvollere lithiumorganische Verbindung *t*-Butyllithium in Kohlenwasserstoffen tetramere Aggregate bildet.¹⁰⁵ Der Aggregationsgrad ist daneben auch lösungsmittelabhängig. In unpolaren Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen) ist er höher als in stärker koordinierenden etherischen Lösungsmitteln (Et₂O, THF). So bildet *n*-Butyllithium in Et₂O nur noch Tetramere und *t*-Butyllithium Dimere aus. Die Reaktivität der Alkylolithiuminitiatoren sinkt mit steigendem Assoziationsgrad, wobei zusätzlich der sterische Anspruch des Alkylsubstituenten einen Einfluss auf die Reaktivität ausübt. So konnte für die anionische Polymerisation von Styrol in Cyclohexan folgende abnehmende Initiatoraktivitätsreihe gefunden werden:¹⁰⁶



Abbildung 13: Initiatoraktivitäten verschiedener Lithiumorganyle bei der anionischen Polymerisation von Styrol in Cyclohexan.

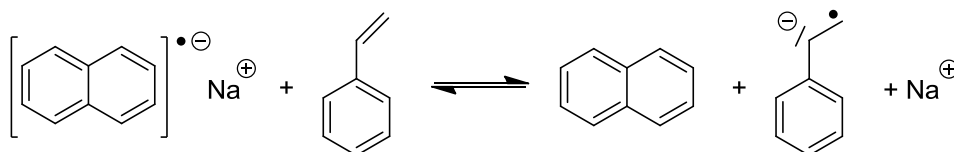
Bei der Wahl des Lösungsmittels muss darauf geachtet werden, dass es nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt. Lithiumorganische Verbindungen können beispielsweise schon bei Raumtemperatur etherische Lösungsmittel spalten. So reagiert Ethyllithium bei Raumtemperatur mit THF unter Ringöffnung zu Ethan, Ethen und dem Lithiumenolat des Acetaldehyds (Schema 10).¹⁰⁷ BATES *et al.* konnten in ihren Studien zur Spaltung von THF mittels *n*-Butyllithium eine Halbwertszeit von 10 Minuten bei 35°C ausmachen.¹⁰⁸ Daher muss bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel nicht nur wegen der Gleichgewichtsverschiebung hin zur

reaktiveren Spezies bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden, sondern auch um sicherzustellen, dass wirklich alle Initiator-moleküle eine Kette starten und nicht durch unerwünschte Nebenreaktionen verbraucht werden.



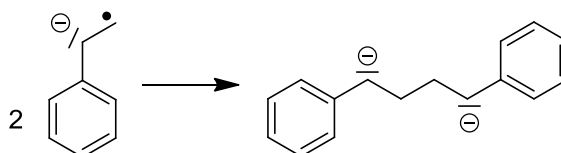
Schema 10: Spaltung des Lösungsmittels THF unter Einwirkung von Ethyllithium bei RT.

Neben den monofunktionellen Initiatoren, zu denen die Lithiumorganyle zählen, kommen bei der anionischen Polymerisation auch bifunktionelle Initiatoren zum Einsatz, die zweiseitig wachsende Ketten starten. Als Beispiel sei hier Natriumnaphthalin genannt.¹⁰⁹ Durch einen Eielektronentransfer des Natriums in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital des Naphthalins entsteht ein Radikalanion des Naphthalins. Dieses kann bei der Zugabe von Styrol in einer Gleichgewichtsreaktion seinerseits ein Elektron auf das Monomer übertragen, so dass ein Styrolradikalanion entsteht (Schema 11).



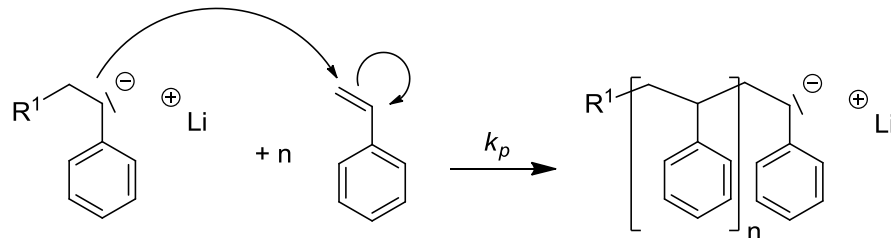
Schema 11: Eielektronentransfer ausgehend von einem Radikalanion des Naphthalins auf ein Styrol Monomer.

Aufgrund der besseren Resonanzstabilisierung des Radikalanions des Naphthalins gegenüber dem Styrolradikalanion sollte das Gleichgewicht weit nach links verschoben sein. Da allerdings das verhältnismäßig instabile Styrolradikalanion wie in Schema 12 dargestellt in einer Dimerisierungsreaktion zum Distyryldianion umgesetzt wird, wird das Gleichgewicht so stark nach rechts verschoben, dass die Naphthalidradikalanionen vollständig in die Styrolradikalanionen übergehen.¹¹⁰



Schema 12: Dimerisierung zweier Styrolanionradikale zu einem bifunktionellen anionischen Initiator.

Nach der Initiierungsreaktion folgt die Propagation. Diese ist durch Monomieranlagerung an das aktive Kettenende gekennzeichnet. In Schema 13 ist dies beispielhaft an der Wachstumsreaktion von Polystyrol dargestellt.



Schema 13: Propagationsschritt der anionischen Polymerisation von Styrol.

Die Propagation stellt aufgrund der schnellen Initiierungsreaktion ($k_i > k_p$) und fehlender Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der anionischen Polymerisation dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit v_p ist somit 1. Ordnung in Bezug auf die Konzentration an Monomer und wachsenden Ketten (Gleichung 6).^{111,112}

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^*][M] \quad (6)$$

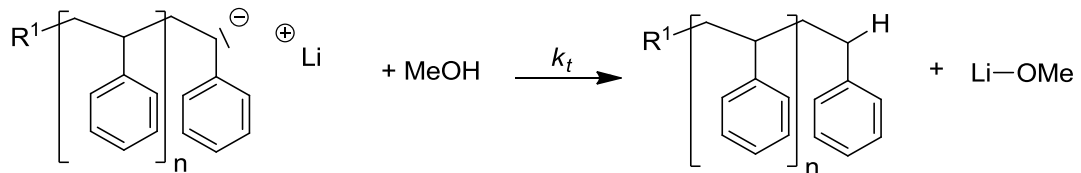
Durch Integration und unter der Annahme, dass die Konzentration der aktiven Ketten $[P^*]$ gleich der Initiatorkonzentration $[I]_0$ ist, wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [I]_0 t \quad (7)$$

Die Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit t liefert bei der anionischen Polymerisation unter idealen Bedingungen somit eine Gerade mit der Steigung $k_p [I]_0$. Da die Initiatorkonzentration $[I]_0$ bekannt ist, kann aus der Steigung direkt die Geschwindigkeitskonstante k_p ermittelt werden. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass es sich bei k_p nur um einen Mittelwert mehrerer Geschwindigkeitskonstanten handelt. Da auch hier ein Gleichgewicht verschiedener Ionenpaarspezies und freier Ionen vorherrscht, die unterschiedlich schnell polymerisieren und somit individuelle Geschwindigkeitskonstanten besitzen.^{99,113,114} So übt bei der anionischen Polymerisation nicht nur die Temperatur, sondern auch die Wahl des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k_p aus, da durch eine Variation dieser Parameter die Gleichgewichte der verschiedenen Ionenpaarspezies und freien Ionen verschoben werden.⁹⁹

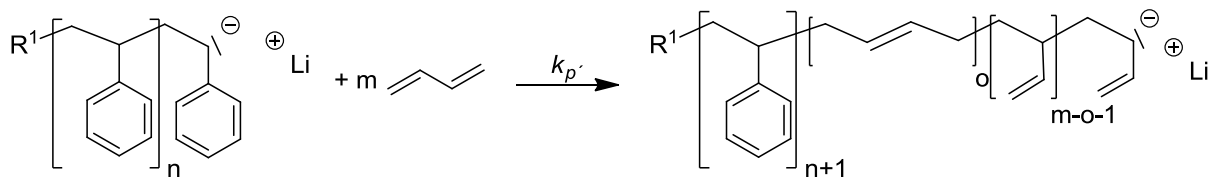
Die gleichsinnigen Ladungen der anionischen Polymerisation wirken repulsive Kräfte aufeinander aus. Somit kommt es bei peinlichstem Ausschluss von protischen Verunreinigungen

sowie Sauerstoff und CO₂ zu keinem Kettenabbruch, und die Kettenenden liegen nach dem Monomerverbrauch weiterhin als aktive Spezies vor. Der Kettenabbruch kann daher zu einem gewünschten Zeitpunkt unter Zuhilfenahme von protischen Lösungsmitteln vollzogen werden (Schema 14).¹⁰⁹



Schema 14: Terminierungsreaktion der anionischen Styrolpolymerisation mittels Methanol.

Durch die Zugabe eines zweiten Monomers zu dem aktiven Kettenende können zudem sehr leicht Blockcopolymere synthetisiert werden. Dies ist am Beispiel von Poly(styrol-*b*-butadien) in Schema 15 aufgezeigt. Auch die Synthese komplexer Polymerarchitekturen wie definierte stern- oder kammförmige Polymere lässt sich mit der anionischen Polymerisation leicht bewerkstelligen.⁹⁹



Schema 15: Synthese des Blockcopolymers Poly(styrol-*b*-butadien) mittels anionischer Polymerisation.

Ein weiterer Vorteil der anionischen Polymerisation gegenüber anderen Polymerisationsarten ist die enge Molekulargewichtsverteilung. Durch den gleichzeitigen Start aller Ketten wird hier eine Poisson-Verteilung¹¹⁵ mit einem Polydispersitätsindex ≈ 1 erhalten, während bei anderen Polymerisationsarten häufig eine Schulz-Flory-Verteilung beobachtet wird (Abbildung 14).¹¹⁶

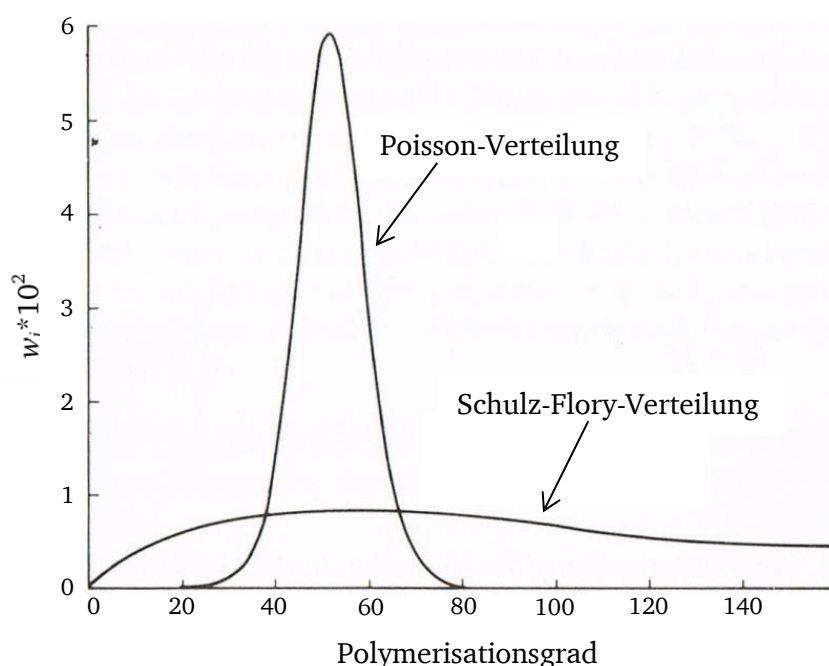


Abbildung 14: Poisson-Verteilung und wahrscheinlichste Verteilung [Schulz-Flory-Verteilung] für die kinetische Kettenlänge $\nu = 50$.¹¹⁶

3.3.2. Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation

In Anbetracht ihres lebenden Charakters und der Möglichkeit, vereinfacht Polymere mit komplexen Architekturen wie beispielsweise Block-, Stern- und Pfropfpolymere zu synthetisieren,⁹⁹ stellt die OiaP eine attraktive Möglichkeit zur Synthese gepfropfter Ketten dar.⁴³ Von Vorteil ist des Weiteren der Verzicht auf Übergangsmetalle bzw. Liganden wie sie beispielsweise bei der ATRP genutzt werden.¹¹⁷ Werden diese im Anschluss an die Polymerisation nicht vollständig von den gepfropften Substraten abgetrennt, können sie bei den analytischen Messmethoden einen erheblichen Störfaktor darstellen. Allerdings muss, um eine lebende Polymerisation zu garantieren, unter peinlichstem Wasser- und Sauerstoffausschluss gearbeitet werden. Auch protische Verunreinigungen müssen gemieden werden, da sie zu sofortigen Kettenabbrüchen führen. Dies stellt einen erheblichen Syntheseaufwand dar, weshalb bisher verglichen mit anderen Oberflächen-initiierten Polymerisationsarten⁷⁵⁻⁸⁷ nur einige wenige Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP bekannt sind.¹¹⁸

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP gehen bis in die 70er Jahre des letzten Jahrhunderts zurück. *DONNET et al.* sowie *OHKITA et al.* berichteten über die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren ausgehend von mittels *n*-BuLi aktivierten Rußpartikeln.^{119,120} Später widmeten sich vor allem *TSUBOKAWA et al.* den Studien auf diesem Gebiet. Ihre umfangreichen Arbeiten reichen von der Oberflächen-initiierten anionischen ringöffnenden Polymerisation von Rußpartikeln,¹²⁰⁻¹²³ Kohlenstofffilmen¹²⁴ und anorganischen Partikeln wie Silika (Aerosil 200), Titandioxid und Nickel-Zink-Ferriten¹²⁵ bis hin zur OiaP von Vinylmonomeren auf Kohlenstofffasern,¹²⁶ Graphit¹¹⁹ und Whiskers.¹²⁷

Die ersten anionischen nicht-ringöffnenden Polymerisationen ausgehend von Silikasubstraten, sprich Silikapartikeln (Aerosil A200V), Objektträgern und Siliciumwafern, wurden von

OOSTERLING et al. bereits Anfang der 90er Jahre durchgeführt.¹²⁸ In ihren Studien immobilisierten sie *p*-Vinylbenzyltrichlorosilane auf der Oberfläche und starteten die anionische Polymerisation durch die Aktivierung des Funktionalisierungsreagenzes mit BuLi. Sie synthetisierten Silikapartikel mit gepfropften Polystyrolketten sowie gepfropften Blockcopolymeren aus Poly(styrol-*b*-isopren-*b*-styrol), Poly(styrol-*b*-methylmethacrylat) und Poly(styrol-*b*-2-vinylpyridin). Die Existenz der gepfropften Polymerketten wurde mittels FT-IR spektroskopisch belegt. Analysen bezüglich der Kettenlänge und der Polydispersität der gepfropften Ketten erfolgten aufgrund der aufgetretenen Resistenz der Silikapartikel gegenüber Flusssäure nicht. Auch wurden keine Untersuchungen hinsichtlich der Schichtdicken der Polymerketten durchgeführt. Die Polymerisation von Styrol ausgehend von flachen Substraten lieferte in den Arbeiten von *OOSTERLING et al.* wenig reproduzierbare Ergebnisse mit Schichtdicken unter 10 nm. Ähnliche Ansätze auf Siliciumwafern oder sogar planaren Goldoberflächen folgten von *INGALL et al.*¹²⁹ und *JORDAN et al.*¹¹⁸ Die anionische Polymerisation ausgehend von flachen Substraten erfolgte bei *INGALL et al.* durch einen Halogen-Metall-Austausch mit Hilfe von Lithium-di-*tert*-butylbiphenyl an der zuvor generierten 3-Bromopropylsilanmonolage. In sehr langen Polymerisationszeiten konnten Schichtdicken von 37,5 nm (26 Stunden) und sogar 245,0 nm (8 Tage) mit dem Monomer Acrylnitril erzielt werden.¹²⁹ *JORDAN et al.* immobilisierten in ihren Studien 4-Brom-4-mercaptobiphenyl auf Goldoberflächen und starteten die anionische Polymerisation von Styrol ebenfalls durch einen Metall-Halogen-Austausch, der hier durch die Zugabe von *s*-BuLi hervorgerufen wurde. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen erhielten sie Goldoberflächen mit einer homogenen Polystyrolschicht von 18 nm (trocken) bzw. 29 nm (gequollen in Toluol). Die Homogenität der Polymerschicht konnte mit einem Wert der Oberflächenrauigkeit von 0,5 (rms) per AFM belegt werden. Allerdings wurden neben der homogenen Schicht auch statistisch verteilte Vertiefungen von 2-3 nm und Löcher mit einer Tiefe von 18-20 nm gefunden. Die Tiefe dieser Löcher entspricht der mittels Ellipsometrie bestimmten Länge einer Polymerkette. Der Platzbedarf einer Polymerkette konnte mit Hilfe der Schichtdicken im trockenen Zustand bzw. gequollen in Toluol zu 3,2–3,6 nm²/Kette bestimmt werden.¹¹⁸ Fast zeitgleich und unabhängig voneinander berichteten *QUIRK et al.*^{130,131} und *ADVINCULA et al.*^{18,43,132,133} über die OiaP ausgehend von auf der Oberfläche verankerten DPE-Precursormolekülen. Diese haben den Vorteil gegenüber dem von *OOSTERLING et al.*¹²⁸ verwendeten Styrol-Precursor, dass sie aufgrund ihres sterischen Anspruchs keine Selbstpolymerisate auf der Oberfläche bilden können. Somit steht jedes Precursormolekül für die anionische Polymerisation zur Verfügung.¹³⁴ *QUIRK et al.* konzentrierten sich in ihren Arbeiten ausschließlich auf die OiaP ausgehend von Siliciumwafern.^{130,131} Diese wurden mit 1-(4-Dimethylchlorsilylphenyl)-1-phenylethylen funktionalisiert und anschließend für die viertägige Polymerisation mit Isopren oder Styrol mit *n*-BuLi aktiviert. Mit dem Monomer Isopren konnten Schichtdicken bis zu 10 nm und mit Styrol sogar bis zu 24 nm erhalten werden. Im Vergleich dazu konnten mit der *grafting-to*-Methode, bei der oligomere Polystyryllithiumketten ($M_n = 940$ g/mol) in einer zwölfstündigen Reaktionszeit kovalent an die DPE-Einheit gebunden wurden, nur Schichtdicken von 2 nm erzielt werden. Auch die Verwendung von höhermolekularen Polystyryllithiumketten ($M_n = 22.000$ g/mol) zeigte keine Veränderung in der maximal erreichbaren Schichtdicke mit der *grafting-to*-Methode. Zusätzlich wurde mit Hilfe der *grafting-from*-Methode ein zweiter Polymerblock des Monomers Ethylenoxid auf den gepfropften Polyisoprenketten generiert. Die Polymerschichtdicke konnte mit dem Blockcopolymer Poly(isopren-*b*-ethylenoxid) von 5 nm des ersten Blocks auf 10 nm gesteigert werden. *ADVINCULA et al.* hingegen setzten neben Siliciumwafern¹⁸ auch das Tonmineral Montmorillonit,^{132,133} planare Goldoberflächen¹⁸ und Silikapartikel (Aerosil A200)⁴³ als

anorganische Trägermaterialien ein. Die Oberfläche wurde je nach Beschaffenheit des Substrates mit einem entsprechenden DPE-Derivat funktionalisiert. Beispielsweise fanden Thiole ihren Einsatz auf Goldsubstraten und Chlorsilane zur Immobilisierung auf Wafern. Auch hier erfolgte die Aktivierung des Precursormoleküls wie bei *QUIRK et al.*^{130,131} durch die Zugabe von *n*-, teilweise auch *s*-BuLi. In langen Reaktionszeiten bis hin zu 5 Tagen konnten *ADVINCULA et al.* mit dem Monomer Styrol Schichtdicken von 16,1 nm auf Siliciumwafern und 23,4 nm auf Goldoberflächen erzielen. So wie bei *JORDAN et al.*¹¹⁸ weist auch hier die Polymerschicht Löcher auf, deren Tiefe der Schichtdicke entspricht. Den dargestellten Abbildungen ist zu entnehmen, dass die laterale Ausdehnung dieser Löcher zwischen 50 und 300 nm beträgt. Somit sind diese Löcher in ihrer lateralen Ausdehnung um ein Vielfaches größer als die Schichtdicke des Polymerfilms. *ADVINCULA et al.* gehen davon aus, dass eine Entnetzung der unpolaren Polystyrolketten von der polaren Silicioberfläche stattfindet.¹⁸ Ihrer Meinung nach wird die Entnetzung durch niedrige Molekulargewichte und eine niedrige Pfdropfdichte begünstigt. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass ihrer Aussage nach im Fall der Goldoberflächen mit einem dickeren Polymerfilm schmalere Vertiefungen auftreten. Laut Abbildungen beträgt die laterale Ausdehnung dieser Löcher dennoch ca. 50 nm und übersteigt somit auch hier die Schichtdicke des Polymerfilms. Gefropfte Blockcopolymere bestehend aus Poly(butadien-*b*-styrol) und Poly(styrol-*b*-isopren) wurden ebenfalls in einer zweiwöchigen Reaktionszeit synthetisiert. Die Schichtdicke fiel hier allerdings mit 5-12 nm sehr gering aus, wobei der 2. Block nur einen sehr geringen Anteil ausmachte. Mittels AFM-Messungen wurde zudem eine sehr große Inhomogenität der Polymerschicht festgestellt. Aufgrund der vergrößerten Oberfläche von Silikapartikeln und dem Tonmineral gegenüber makroskopisch flachen Substraten gelang es *ADVINCULA et al.* als erster Arbeitsgruppe, neben den in Lösung entstandenen sogenannten freien Polymerketten auch die anionisch gefropften Ketten zu untersuchen. In ihren Arbeiten konnten sie zeigen, dass zum einen die freien Polymerketten einen höheren PDI (1,14-2,02) aufweisen, als es für eine anionische Polymerisation üblich ist, zum anderen sich die gefropften Ketten sowohl in ihrem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n als auch im PDI von den freien Ketten unterscheiden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n steigt zwar linear mit der Monomerkonzentration an, liegt aber unter dem des freien Polymers, wohingegen der PDI erhöht ist. Dieser Effekt kommt bei dem Tonmineral stärker zum Tragen, da hier Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, die die anionische Polymerisation erheblich stören und wachsende Ketten abbrechen. Neben Feuchtigkeit und Verunreinigungen spielt die eingeschränkte Mobilität der verankerten Ketten sowie Partikelaggregationen bei der Molekulargewichtsverbreiterung gegenüber den freien Polymeren eine große Rolle. Diese Verbreiterung der Polydispersität wurde schon in Studien von *WITTMER et al.*¹³⁵ theoretisch vorausgesagt.

In Tabelle 1 sind die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP von Vinylmonomeren auf flachen Substraten und Silikapartikeln (Aerosil A200) zusammengefasst. Berücksichtigt wurden hier nur Homopolymere, keine Blockcopolymere.

Tabelle 1: Zusammenfassung der bisherigen OiaP von Vinylmonomeren auf Siliciumwafern, flachen Goldsubstraten und Aerosil A200.

Arbeitsgruppe	flache Substrate	Silikapartikel (Aerosil A200)
<i>OOSTERLING et al.</i> ¹²⁸	Siliciumwafer $L < 10$ nm Polystyrol	Polystyrol
<i>INGALL et al.</i> ¹²⁹	Siliciumwafer $L = 37,5$ nm (26 Stunden); $L = 245,0$ nm (8 Tage) Polyacrylnitril	
<i>JORDAN et al.</i> ¹¹⁸	Goldoberfläche $L = 18$ nm (3 Tage) $3,2\text{-}3,6$ nm ² /Kette Polystyrol	
<i>QUIRK et al.</i> ^{130,131}	Siliciumwafer $L = 24$ nm (4 Tage) Polystyrol $L = 10$ nm (4 Tage) Polyisopren	
<i>ADVINCULA et al.</i> ^{18,43,132,133}	Siliciumwafer $L = 16,1$ nm (3 Tage) Goldoberfläche $L = 23,4$ nm (5 Tage) Polystyrol	$M_n = 91.000\text{-}397.000$ g/mol PDI = 1,19-1,79 (> 2 Tage) Polystyrol

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bisher kaum Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP ausgehend von Siliciumsubstraten vorhanden sind. In meist sehr aufwendig gestalteten Reaktoren gelang es zwar einigen Arbeitsgruppen unter Zuhilfenahme der break-seal-Technik Polystyrol mit der *grafting-from*-Methode anionisch auf Siliciumwafern zu polymerisieren, aber es fanden kaum Untersuchungen zu den gepfropften Ketten statt. So wurden weder Aussagen zur Pfropfdichte σ noch zur Konformation bzw. den Eigenschaften der Polymerketten getätigt. Allein *OOSTERLING et al.* und *ADVINCULA et al.* beschäftigten sich mit der anionischen Pfropfung von Polystyrolketten auf Silikapartikeln. Dabei gelang es ausschließlich *ADVINCULA et al.*, die gepfropften Ketten von der Oberfläche zu lösen und sie hinsichtlich ihres mittleren Molekulargewichtes zu untersuchen. Aussagen über die Pfropfdichte σ und Kettenkonformationen wurden aber auch hier nicht getroffen. Selbst Untersuchungen zur Größe der gepfropften Partikel blieben aus. Zudem wurde mit Aerosil A200 ausschließlich eine pyrogene Kieselsäure verarbeitet. Kolloidale Silikapartikel aus dem Stöber-Prozess fanden bisher keinen Einsatz.

3.4. Synthese von Styrol-d₈

Zur Untersuchung der gepfropften Polymerketten in einer Polystyrolmatrix mittels Neutronenstreuexperimenten wurden erhebliche Mengen deuterierten Polystyrols verschiedener Molekulargewichte als Matrixpolymer benötigt. Da ein käuflicher Erwerb des Polymers oder des Monomers Styrol in solchen Mengen unerschwinglich war, musste ein rentabler Syntheseweg zur Herstellung deuterierten Polystyrols gefunden werden. Von besonderer Wichtigkeit war hierbei der Deuterierungsgrad. Dieser sollte in allen Positionen 90% überschreiten, damit während der Neutronenstreuexperimente ein ausreichender Kontrast des Matrixpolymers zu den protonierten Ketten des Hybridmaterials gewährleistet werden konnte.

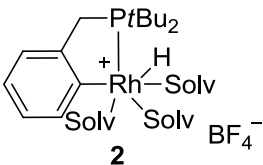
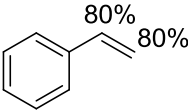
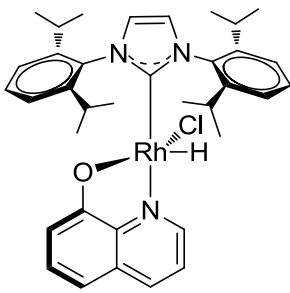
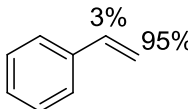
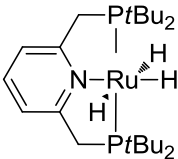
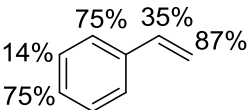
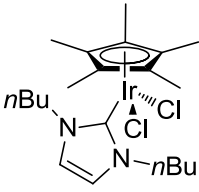
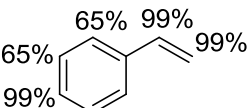
Ein direkter H/D-Austausch an protoniertem Polystyrol unter hydrothermalen Bedingungen mit PtO₂ als Katalysator erwies sich als ineffizient, da es mit steigender Molmasse zu einem sinkenden H/D-Austausch kommt.¹³⁶ Während MATSUBARA *et al.* bei einem mittleren Molekulargewicht von 800 g/mol noch einen Deuterierungsgrad der aromatischen Protonen von 71% erzielten, so konnte bei einer Molmasse von 13 000 g/mol lediglich ein Deuterierungsgrad von 42% bei einer Reaktionszeit von 100 Stunden beobachtet werden. Noch gravierender tritt der sinkende Deuterierungsgrad mit steigendem Molekulargewicht in der Polymerhauptkette zum Vorschein. Hier konnten lediglich Deuterierungsgrade von 52 bzw. 7% erreicht werden. Somit ist die Synthese deuterierten Polystyrols darauf begrenzt, H/D-Austauschreaktionen bereits im Monomer vorzunehmen und dieses anschließend zu polymerisieren. Um dabei exakt definierte Molekulargewichte zu erhalten, eignet sich wiederum besonders die anionische Polymerisation. Dies stellt neben dem hohen Deuterierungsgrad die nächste Herausforderung dar, da in diesem Fall ein hochreines Monomer unablässig ist.

Versuche, direkt das Monomer Styrol einem H/D-Austausch zu unterziehen, endeten in der Bildung von Oligomeren.^{137,138} WERSTIUK *et al.* bedienten sich dabei der „high temperature-dilute acid“ (HTDA) Methode, die sie schon bei einer Vielzahl an Austauschreaktionen erfolgreich angewandt hatten.¹³⁹⁻¹⁴² Bei dem Versuch, einen H/D-Austausch an Styrol vorzunehmen, kam es allerdings nicht nur zur Bildung von Oligomeren, sondern auch ausschließlich zu einer Deuterierung der vinylischen C-2 Position.¹³⁷ MAZUROWSKI hingegen entwickelte seine Strategie eines direkten H/D-Austausches am Monomer Styrol basierend auf den von SAJIKI *et al.* gewonnen Erkenntnissen.¹³⁸ SAJIKI *et al.* konnten bei ihren Studien zur heterogenen Übergangsmetall-katalysierten H/D-Austauschreaktion zeigen, dass bei dem Einsatz von Platin eine höhere Tendenz zur Deuterierung aromatischer Protonen¹⁴³ besteht, während Palladium-katalysiert bevorzugt aliphatische Protonen¹⁴⁴ ausgetauscht werden. Allerdings trat immer wieder ein verminderter Austausch an sterisch gehinderten Positionen zum Vorschein.^{143,145} Auch die sequenzielle Zugabe der Katalysatoren konnte die Effizienz des H/D-Austausches an sterisch gehinderten Positionen nicht steigern. Erst die Kombination beider Metalle ermöglichte durch einen synergistischen Effekt eine vollständige Deuterierung aller wasserstoffhaltigen Positionen.^{145,146} Einen bedeutenden Aspekt stellt dabei die Katalysatoraktivierung dar. Schon zu Beginn der 60er Jahre war bekannt, dass eine Katalysatoraktivierung mittels H₂ zu einer Reaktivitätssteigerung führt.¹⁴⁷ SAJIKI *et al.* konnten sogar ohne H₂-Aktivierung ein völliges Ausbleiben der Austauschreaktion beobachten. Aus diesem Grund ist es notwendig, die heterogen katalysierte Austauschreaktion unter einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen.¹⁴⁸⁻¹⁵¹ Problematisch hierbei ist allerdings die schon bei Raumtemperatur auftretende Hydrierung vinylischer Bindungen.^{149,151} SAJIKI *et al.* konnten in ihren Arbeiten dennoch zeigen, dass es trotz des Austausches der H₂-Atmosphäre gegen ein Inertgas nach der Aktivierung des Kataly-

sators zu einem hohen Deuterierungsgrad kommt, ohne eine unerwünschte Hydrierung der vinyllischen Positionen hervorzurufen.¹⁵² Unter Berücksichtigung all dieser Erkenntnisse wurde von MAZUROWSKI eine Austauschreaktion an stabilisiertem Styrol in dem kostengünstigen Lösungsmittel D₂O bei 140°C unter Verwendung des Katalysatorgemisches Pt/C und Pd/C vorgenommen, das allerdings zur Bildung von Oligomeren führte.¹³⁸ Die Oligomerbildung konnte zwar durch Reduzierung der Reaktionstemperatur auf 80°C umgangen werden. Allerdings wurden in diesem Fall nur Deuterierungsgrade < 20% erhalten.

Ausschließlich mit der homogen katalysierten Austauschreaktion konnte ein H/D-Austausch für Styrol ohne Oligomerbildung erzielt werden (Tabelle 2).

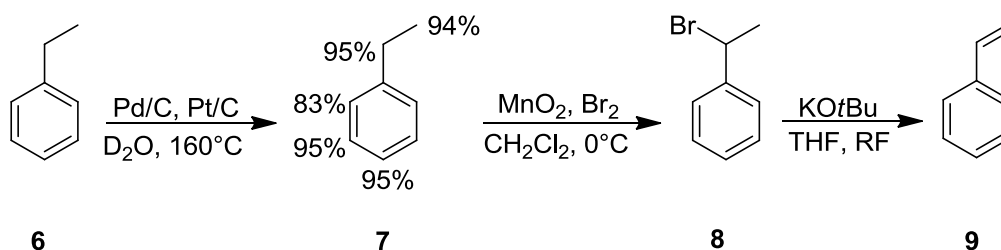
Tabelle 2: Homogene Katalysatoren für den H/D-Austausch an Styrol.

Katalysator	Deuteriumquelle	Deuterierungsgrad	Arbeitsgruppe
 <p>2</p>	CD ₃ OD		MILSTEIN <i>et al.</i> ¹⁵³
 <p>3</p>	CD ₃ OD		ORO <i>et al.</i> ¹⁵⁴
 <p>4</p>	C ₆ D ₆		MILSTEIN <i>et al.</i> ¹⁵⁵
 <p>5</p>	CD ₃ OD		PERIS <i>et al.</i> ¹⁵⁶

MILSTEIN *et al.* gelang es unter Verwendung des Rhodium-Komplexes **2**, selektiv einen H/D-Austausch an den vinylischen Positionen hervorzurufen.¹⁵³ ORO *et al.* tauschten unter Zuhilfenahme des Rhodium-Komplexes **3** sogar nur die vinylischen C-2-Protonen aus.¹⁵⁴ Erst mit Hilfe des Ruthenium-Komplexes **4** konnten MILSTEIN *et al.* die Deuterierung der aromatischen Protonen realisieren.¹⁵⁵ Allerdings traten stark variierende Deuterierungsgrade an den verschiedenen Positionen auf. So konnte in der *meta*-Position lediglich ein Deuterierungsgrad von 14% erhalten werden. Hingegen erreichten PERIS *et al.* mit dem Iridium-Komplexes **5** mit NHC-Ligand einen hervorragenden Austausch von 99% für die vinylischen Protonen sowie die *para* Position.¹⁵⁶ Die aromatischen Protonen in *ortho* und *meta* Stellung wurden zu 65% deuteriert. Dennoch birgt die homogene Katalyse Nachteile, die einen rentablen H/D-Austausch verhindern. Neben dem Einsatz meist teurer deuterierter Lösungsmittel wie beispielsweise Benzol-d₆, Aceton-d₆ und Methanol-d₄ finden meist nicht käuflich erwerbliche, aufwendig synthetisierte Katalysatoren ihren Einsatz. Die über mehrere Stufen führende Katalysatorpräparation wird zudem häufig durch eine Sauerstoffempfindlichkeit des Katalysatorkomplexes erschwert.

Somit muss festgestellt werden, dass auch eine direkte Deuterierung des Monomers nicht zielführend ist. Der H/D-Austausch muss daher schon an einem Precursormolekül erfolgen, welches im weiteren Verlauf zum Monomer Styrol umgesetzt werden kann. Hierfür stehen zahlreiche Synthesewege zur Verfügung.¹⁵⁷⁻¹⁶² Allerdings dienen in diesen Methoden häufig Acetophenon oder Phenylessigsäureethylester als Ausgangsverbindung, die im späteren Verlauf mit Lithiumaluminiumdeuterid reduziert werden und anschließend, um einen vollständigen Austausch zu garantieren, mit KOD dehydriert werden.¹⁶² Dies widerspricht den Anforderungen einer kostengünstigen und einfachen Synthese deuterierter Verbindungen.

MAZUROWSKI erarbeitete eine Strategie zur Synthese deuterierten Styrols ausgehend von Ethylbenzol.¹³⁸ SAJIKI *et al.* konnten in ihren Studien zur heterogenen Austauschreaktion bereits zeigen, dass die Kombination der beiden Übergangsmetalle Palladium und Platin einen synergistischen Effekt hervorruft und somit einen effektiven H/D-Austausch ermöglicht.^{145,146} Das erhaltene Ethylbenzol-d₁₀ wird nach MAZUROWSKI unter Zuhilfenahme von elementarem Brom und Braunstein in benzylicher Position bromiert und mittels anschließender Dedeuterbromierung zum gewünschten Monomer Styrol-d₈ umgesetzt.¹³⁸ Gemäß der in Schema 16 gezeigten Strategie gelang MAZUROWSKI die kostengünstige und effektive Synthese hochdeuterierten Styrols, auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen wird.



Schema 16: Strategie zur Synthese hochdeuterierten Styrols ausgehend von Ethylbenzol.¹³⁸

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Silansynthesen

Um eine Polymerisation ausgehend von einer Siliciumoberfläche starten zu können, müssen zunächst funktionelle Gruppen auf der Oberfläche verankert werden, die in der Lage sind, die Polymerisation zu starten. Da es sich bei den Initiatoren für eine anionische Polymerisation um hochreaktive Moleküle handelt, die durch Luftsauerstoff und protische Gruppen umgehend deaktiviert werden, wurde in dieser Arbeit auf Precursormoleküle zurückgegriffen. Diese Precursormoleküle müssen funktionelle Gruppen tragen, die durch die Zugabe eines gelösten Initiators selbst dazu aktiviert werden und somit dann von der Oberfläche eine anionische Polymerisation starten können. Zudem müssen sie in der Lage sein, kovalent an die Oberfläche zu binden, damit eine Polymerisation ausgehend von der Oberfläche her ermöglicht wird.

In Abbildung 15 sind die in dieser Arbeit zur Funktionalisierung der Siliciumoberflächen verwendeten Organosilane dargestellt. Die Anbindung an die Oberfläche erfolgt wie in den Schemata 6 und 7 gezeigt über Kondensationsreaktionen der Ethoxy- bzw. Chlorgruppen der Precursormoleküle mit den Silanolgruppen der Siliciumoberfläche. Die Aktivierung des Precursormoleküls (3-Chloropropyl)triethoxysilan **10** beruht auf einem Halogen-Metall-Austausch. Durch die Zugabe des gelösten Initiators *n*-Butyllithium kommt es zu einem Austausch des Chloratoms des nun oberflächlich gebundenen Precursormoleküls mit dem Lithium des zugesetzten Initiators. Die Precursormoleküle **11**, **12** und **13** werden ebenso durch die Zugabe des gelösten Initiators *n*-BuLi aktiviert. Hier kommt es aber zu einem nukleophilen Angriff des gelösten Initiatormoleküls an die vinylische Bindung der DPE-Einheit des oberflächlich verankerten Precursormoleküls.

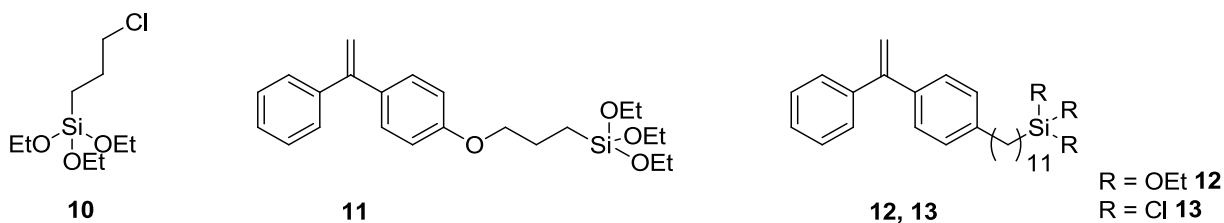
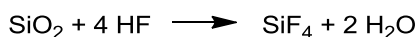


Abbildung 15: Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Precursormoleküle: (3-Chloropropyl)triethoxysilan **10** (links), 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** (mitte) und 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** bzw. 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE **13** (rechts).

Es fällt auf, dass die hier abgebildeten Organosilane im Gegensatz zu dem von *PRUCKER* und *RÜHE* entwickelten Initiatormolekül **1** keine spaltbare Gruppe besitzen, mit deren Hilfe sich das Polymer nach der Polymerisation zur Analyse von der Oberfläche trennen lässt: Die spaltbare Gruppe ist im Fall von Siliciumoberflächen nicht zwingend notwendig, da die Polymere durch Auflösung der Oberfläche mit Flusssäure freigesetzt werden können.¹⁶³ Silicium reagiert mit Flusssäure unter Bildung von gasförmigen Siliciumtetrafluorid und Wasser (Schema 17).¹⁶⁴ Zurück bleibt somit nur das freigesetzte Polymer, das im Anschluss analysiert werden kann.

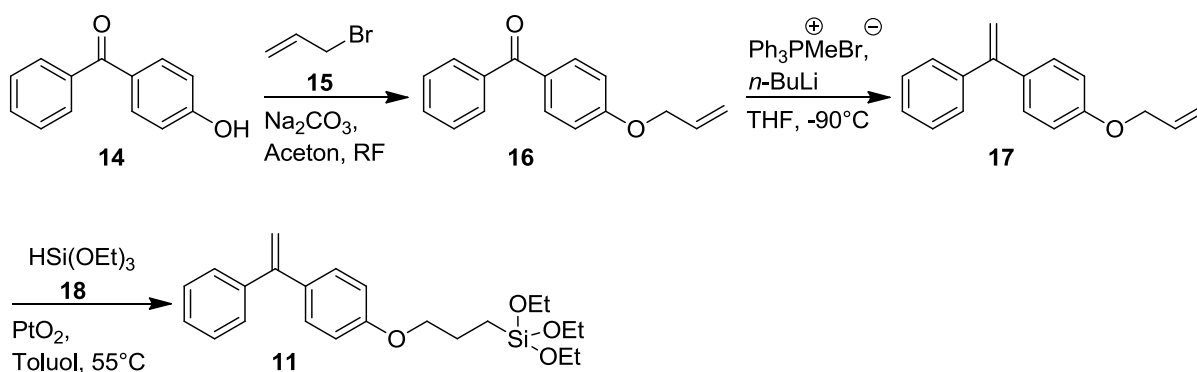


Schema 17: Zersetzungsreaktion von SiO_2 mittels Flusssäure.

Das Precursormolekül (3-Chloropropyl)triethoxysilan **10** konnte käuflich erworben werden. Nur die Precursormoleküle 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** und 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** bzw. 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE **13** wurden innerhalb dieser Arbeit synthetisiert.

4.1.1. Synthese des Precursorsilan 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE

In Schema 18 ist das Reaktionsschema zur Synthese des Precursormoleküls 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** dargestellt.



Schema 18: Reaktionsschema zur Synthese von 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11**. Die Synthese erfolgte ausgehend von 4-Hydroxybenzophenon **14**, das in einer Variante der Williamson-Ethersynthese mit Allylbromid **15** zu 4-Allyloxybenzophenon **16** umgesetzt wurde. Dieses wurde in der nächsten Reaktionsstufe mit Methyltriphenylphosphoniumbromid in einer Wittig-Reaktion zu dem Zwischenprodukt 4-Allyloxy-DPE **17** weiterverarbeitet. Das Produkt **11** konnte schließlich durch eine Hydrosilylierungsreaktion des Zwischenproduktes **17** mit Triethoxysilan **18** erhalten werden.

Die Synthese von 4-Allyloxybenzophenon **11** erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift¹⁶⁵ ausgehend von 4-Hydroxybenzophenon **14**. In einer Abwandlung der Williamson-Ethersynthese wurde dieses in Aceton gelöst und mit Allylbromid **15** versetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol konnte das gewünschte Produkt **16** bei einer Ausbeute von 95% als leicht gelbliche Kristalle gewonnen werden. NMR-spektroskopisch konnte zudem eine hohe Reinheit des Produktes **16** festgestellt werden.

Die Umsetzung zu 4-Allyloxy-DPE **17** wurde mittels Wittig-Reaktion vollzogen. Dazu wurde in einer Stickstoffatmosphäre das Wittig-Salz Methyltriphenylphosphoniumbromid in THF mit Hilfe eines Kältebades auf -90°C gekühlt und mit einem Überschuss *n*-BuLi zum Ylid umgesetzt. Zur Vernichtung des überschüssigen Lithiumorganyls wurde die Reaktionslösung aufgetaut und bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie wieder auf -90°C abgekühlt und mit 4-Allyloxybenzophenon **16** versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel von dem Phosphoniumsalz

gereinigt und zusätzlich zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Bei einer Ausbeute von 55% konnte so das Produkt 4-Allyloxy-DPE **17** in einem hohen Reinheitsgrad als weiße Kristalle erhalten werden. Der Erfolg der Synthese kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum kann dies an dem zusätzlichen Peak der zwei Protonen der vinylischen Bindung ausgemacht werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt ebenfalls ein zusätzliches Signal auf. Dies ist dem Kohlenstoffatom der DPE-Einheit zuzuordnen. Ferner kommt es zu einer vollständigen Verschiebung des Peaks des Kohlenstoffatoms der DPE-Brücke von 195,48 auf 149,48 ppm.

Die Hydrosilylierung zum Precursormolekül 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** wurde, um eine Hydrolyse bzw. Kondensation der Ethoxygruppen zu vermeiden, in abs. Toluol und unter Schutzgas durchgeführt. Als Katalysator wurde PtO_2 verwendet, da dieses sich nach der Reaktion einfach abtrennen lässt. Die Reaktionslösung, bestehend aus 4-Allyloxy-DPE **17**, Triethoxysilan **18** und PtO_2 , wurde 18 Stunden bei 55°C gerührt und anschließend zur Abtrennung des Katalysators zweimal unter Schutzgas über Celite filtriert. Überschüssiges Triethoxysilan **18** sowie das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt. Bei quantitativem Umsatz konnte das Produkt 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** als gelbliches Öl isoliert werden. ^1H -NMR-spektroskopisch (Abbildung 16) ist anhand des Fehlens von Absorptionen der vinylischen Protonen der Propyleneinheit belegbar, dass ein vollständiger Umsatz des Eduktes 4-Allyloxy-DPE **17** stattgefunden hat. Die Addition des Triethoxysilans **18** fand selektiv an den vinylischen Protonen der Propyleneinheit statt. Es kam zu keiner Hydrosilylierung der vinylischen Bindung der DPE-Einheit. Diese steht somit wie gewünscht als Precursor für die OiaP zur Verfügung. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Addition des Triethoxysilans **18** an die vinylische Doppelbindung das bevorzugte Produkt nach der Anti-Markovnikov-Regel lieferte. Ferner ist angesichts der Intensitäten der Ethoxygruppen ersichtlich, dass eine Hydrolyse dieser während der Hydrosilylierung verhindert werden konnte.

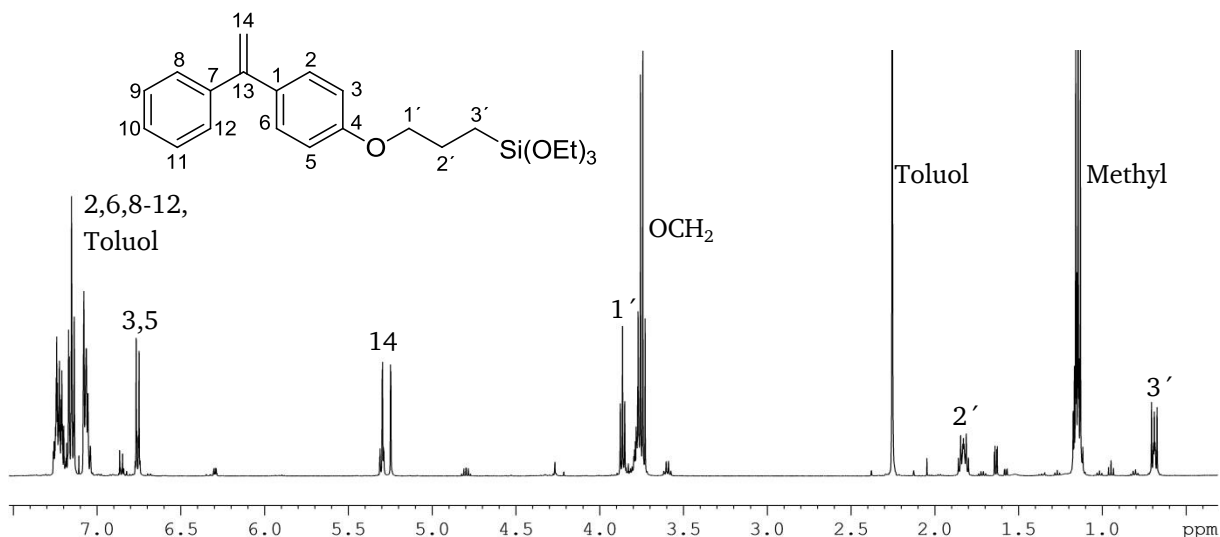
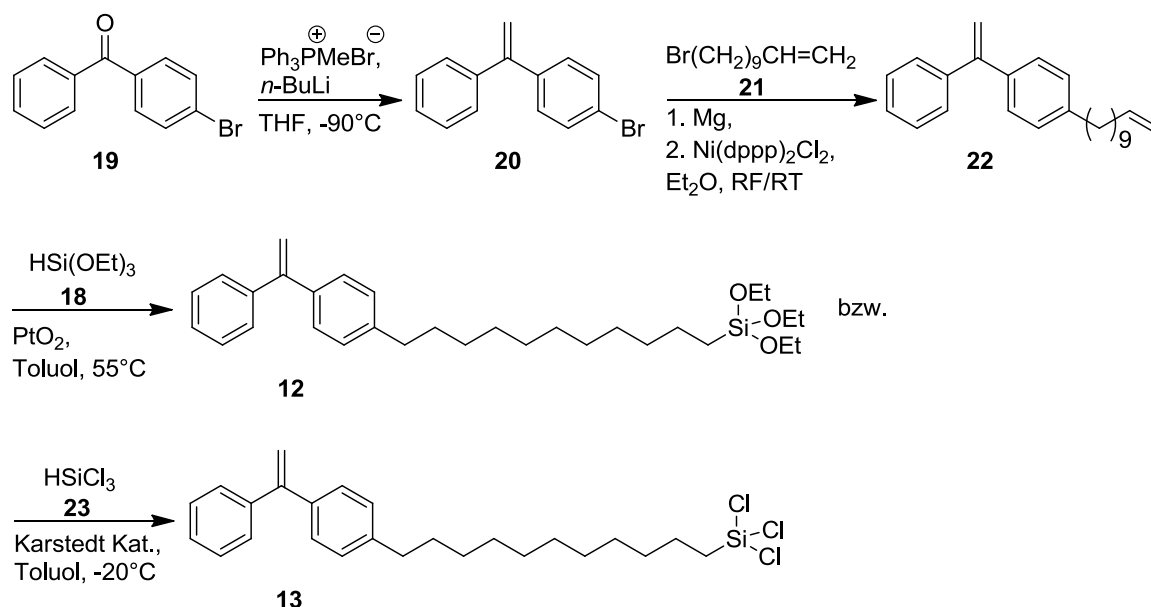


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum des Precursormoleküls 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11**. Anhand des Fehlens von Absorptionen der vinylischen Protonen der Propyleneinheit kann festgestellt werden, dass ein quantitativer Umsatz des Eduktes stattgefunden hat.

4.1.2. Synthese der Precursorsilane 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE und 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE

In Schema 19 ist das Reaktionsschema zur Synthese der Precursormoleküle 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** und 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** dargestellt.



Schema 19: Reaktionsschema zur Synthese der Precursorsilane 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** und 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13**. Die Synthese der Precursormoleküle erfolgte ausgehend von 4-Brombenzophenon **19**. Dieses wurde mit Hilfe von Methyltriphenylphosphoniumbromid in einer Wittig-Reaktion zu 4-Brom-DPE **20** umgesetzt. Welches im nächsten Schritt mittels 1-Brom-11-undecen **21** in einer Kumada-Reaktion zu der Zwischenstufe 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** weiterverarbeitet wurde. Durch die Hydrosilylierung dieser Zwischenstufe **22** mit Triethoxysilan **18** konnte das Precursorsilan **12** bzw. durch die Hydrosilylierung mit Trichlorsilan **23** das Precursormolekül **13** gewonnen werden.

Die Synthese der Precursormoleküle 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** und 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift⁴³. Zunächst wurde ausgehend von 4-Brombenzophenon **19** mit Hilfe einer Wittig-Reaktion 4-Brom-DPE **20** erhalten. Die Vorgehensweise entsprach dabei derselben wie zur Herstellung von 4-Allyloxy-DPE **17**. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung mit *n*-Hexan als Laufmittel konnten 75% Produkt **20** als gelbliches Öl erhalten werden. NMR-spektroskopisch konnte zudem eine hohe Reinheit des Produktes **20** belegt werden.

Im nächsten Schritt wurde eine Kumada-Reaktion zum Erhalt von 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** durchgeführt. Dazu wurde zunächst zur Umsetzung zum Grignard-Reagenz 11-Brom-1-undecen **21** verdünnt mit Diethylether unter Inertgas langsam zu Magnesiumspänen getropft und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Filtration des Grignard-Reagenzes unter Schutzgas wurde dieses zu einer Lösung bestehend aus dem zuvor synthetisierten 4-Brom-DPE **20** und dem Katalysator 1,3-Bisdiphenylphosphinopropannickel(II)chlorid in Diethylether getropft und 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** wurde mit einer Ausbeute von 64% als farbloses Öl erhalten. Im ¹³C-NMR-Spektrum

ist anhand der Verschiebung des Signals des C⁴-Kohlenstoffatoms von 122,15 auf 142,96 ppm ersichtlich, dass die gewünschte Kopplung stattgefunden hat und kein Edukt **20** mehr vorhanden ist. Ferner zeigt das ¹H-NMR-Spektrum, dass ebenso das Edukt 11-Brom-1-undecen **21** quantitativ umgesetzt wurde, da das Signal der beiden H^{1'}-Protonen eine Verschiebung von 3,51 auf 2,54 ppm erfahren hat (Abbildung 17). Daneben ist im ¹H-NMR-Spektrum deutlich zu erkennen, dass neben dem gewünschten Produkt 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** noch ein kleiner Anteil (ca. 10%) einer weiteren Substanz vorhanden ist. Hierbei handelt es sich um die hydrierte Form von Verbindung **22**, also um 4-Undecanyl-DPE. Dieses konnte chromatographisch nicht von dem Produkt **22** getrennt werden. Aufgrund der fehlenden vinylischen Bindung kann das Nebenprodukt 4-Undecanyl-DPE im nächsten Schritt nicht hydrosilyliert werden und wird somit später nicht an die Oberfläche gebunden. Da es allerdings dieselben Precursorfunktionalitäten wie die Silane **12** und **13** aufweist, kann es ebenfalls durch die Zugabe eines Initiators Polymerketten starten. Diese wachsen jedoch nicht von der Oberfläche weg, sondern frei in Lösung. Um zu verhindern, dass neben den oberflächlich verankerten Polymerketten auch freie Polymerketten wachsen, ist es wichtig, dieses Nebenprodukt zu entfernen. Eine Abtrennung im Anschluss an die Hydrosilylierung gestaltet sich aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Precursormoleküle **12** und **13** sehr schwierig. Daher musste eine Methode zur Abtrennung des Nebenproduktes gefunden werden, die nach der Funktionalisierung der Oberfläche durchgeführt werden kann.

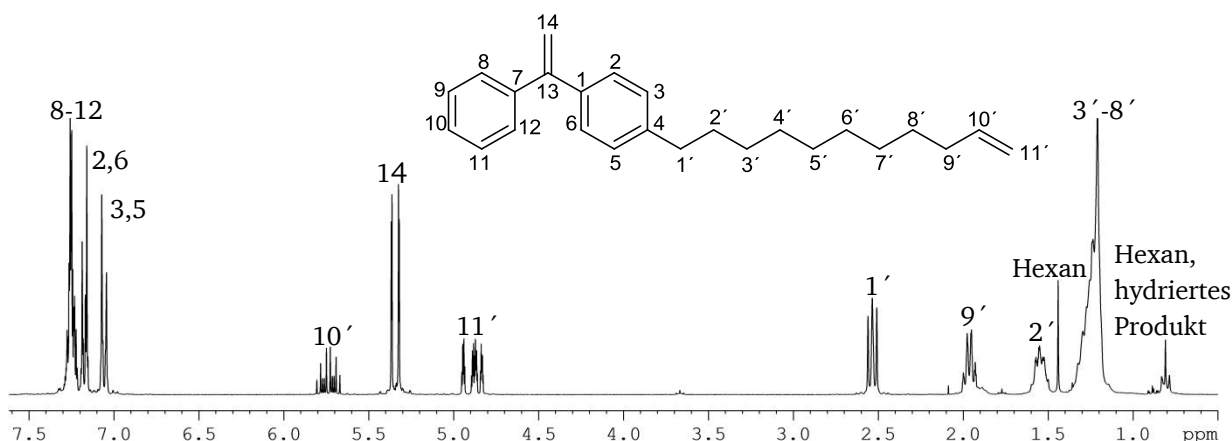


Abbildung 17: ¹H-NMR-Spektrum von 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22**. Neben dem gewünschten Produkt **22** ist zusätzlich ein kleiner Anteil der hydrierten Form, d. h. 4-Undecanyl-DPE vorhanden. Dieses kann im nächsten Schritt nicht hydrosilyliert werden und somit nicht an die Oberfläche binden. Da aber dieselbe Precursorfunktionalität wie bei den Silanen **12** und **13** vorhanden sind, kann das Nebenprodukt ebenso durch Zugabe eines Initiators Polymerketten starten. Diese wachsen dann frei in Lösung.

Die Hydrosilylierung zu 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** wurde in Analogie zur Synthese des Precursormoleküls 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** durchgeführt und lieferte bei quantitativem Umsatz ein gelbliches Öl. Das ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 18) zeigt einen vollständigen Umsatz des Eduktes 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22**. Dies kann anhand des Fehlens der Absorption der vinylischen Protonen 10' (5,74 ppm) und 11' (4,88 ppm) belegt werden. Auch hier erfolgte die Hydrosilylierung selektiv an die Alkylkette, so dass die vinylische Bindung des DPE wie gewünscht als Precursor für die OiaP zur Verfügung steht. Dem ¹H-NMR-Spektrum ist ebenfalls zu entnehmen, dass das Triethoxysilan **18** nicht regioselektiv an

die vinyliche Bindung der Alkylkette addierte. Neben dem bevorzugten Produkt nach der Anti-Markovnikov-Regel (AMR) knüpfte das Triethoxysilan **18** ebenfalls zu einem Teil nach der Markovnikov-Regel (MR) an das Edukt 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22**. Dies hat aber weder einen Einfluss auf die Funktionalisierung der Siliciooberfläche noch auf die OiaP. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Intensität der Signale der Protonen der Ethoxygruppe nicht den Erwartungen entspricht. Anstatt der erwarteten sechs $\text{-OCH}_2\text{-}$ Protonen sind nur vier Protonen vorhanden. Dies lässt auf eine teilweise Kondensation des Precursormoleküls **12** schließen. Auch erkennbar ist der geringfügige Anteil des hydrierten Nebenproduktes (*), das aufgrund des fehlenden Ankers nicht an die Oberfläche gebunden werden kann.

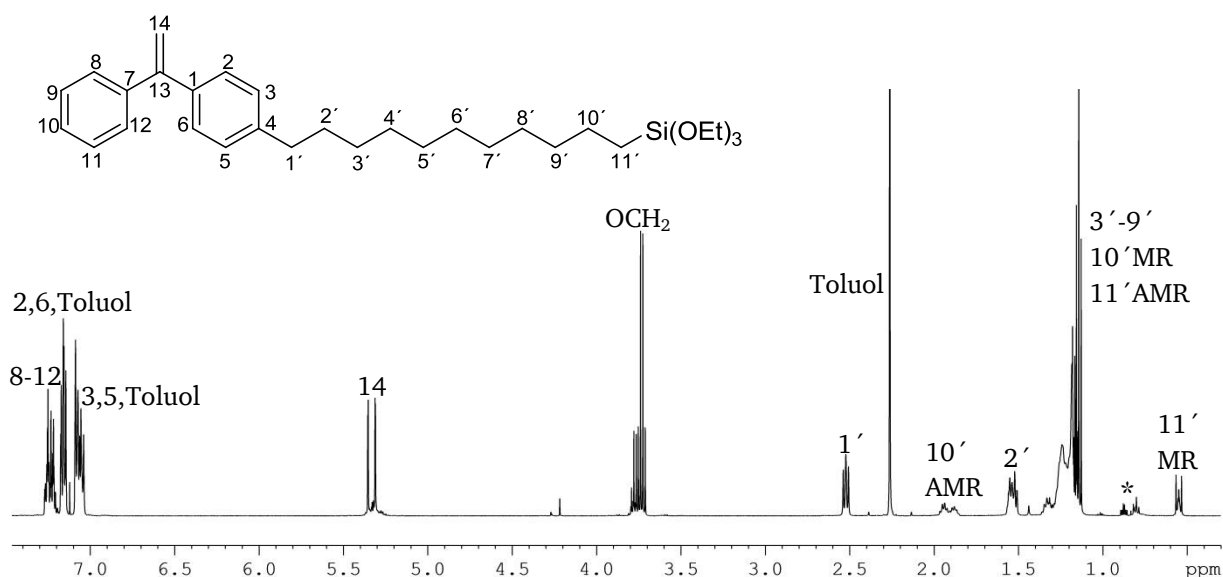


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12**. Der quantitative Umsatz des Eduktes **22** kann anhand des Fehlens der Absorption der vinylichen Protonen 10' und 11' ausgemacht werden. Das Triethoxysilan **18** wurde sowohl nach der Anti-Markovnikov- als auch der Markovnikov-Regel addiert.

Für die Umsetzung zum Precursormolekül 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** wurde das Edukt 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** in abs. Toluol gelöst, mit drei Tropfen Karstedt-Katalysator in Xylol versetzt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Zugabe von Trichlorsilan **23** erfolgte tropfenweise, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur während der Zugabe nicht mehr als um 5°C stieg. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam aufgetaut und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Auf eine Abtrennung des Katalysators wurde wegen der hohen Reaktivität des Chlorsilans **13** verzichtet. Es wurden lediglich überschüssiges Trichlorsilan **23** und das Lösungsmittel Toluol im Vakuum entfernt. Bei quantitativem Umsatz wurde das Produkt 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** als grünliches Öl erhalten. ^1H -NMR-spektroskopisch kann der quantitative Umsatz auch hier anhand des Fehlens von Absorptionen der vinylichen Protonen 10' (5,74 ppm) und 11' (4,88 ppm) belegt werden (Abbildung 19).

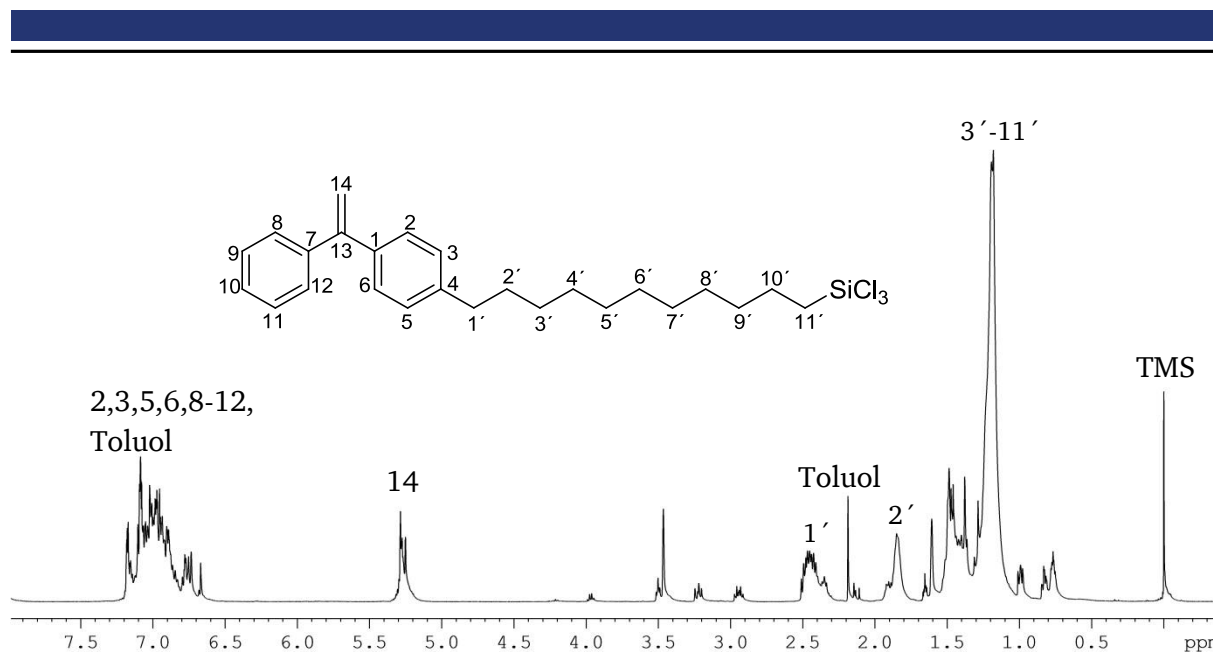
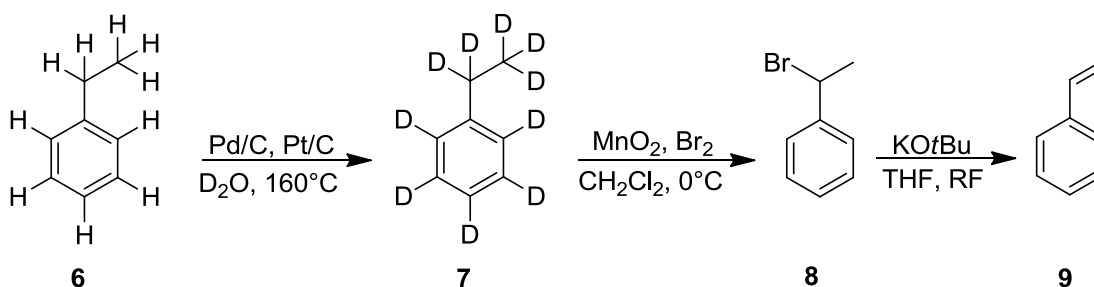


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum des Precursormoleküls 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13**. Durch die hohe Empfindlichkeit des Produktes **13** wurde der Katalysator nicht abgetrennt, was eine Analyse in Hinblick auf die Regioselektivität der Addition des Trichlorsilans **23** verhindert.

4.2. Synthese von Styrol-d₈

Das für die Neutronenstreuexperimente als Matrixpolymer verwendete deuterierte Polystyrol wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von protoniertem Ethylbenzol **6** synthetisiert. Zur Synthese dieses deuterierten Styrols-d₈ **9** wurde auf den von MAZUROWSKI entwickelten Syntheseweg zurückgegriffen (Schema 20).¹³⁸



Schema 20: Reaktionsschema zur Synthese deuterierten Styrols-d₈ **9** ausgehend von protoniertem Ethylbenzol **6**. Die Protonen des Ethylbenzols **6** wurden unter Zuhilfenahme des Katalysatorgemischs Pd/C und Pt/C im ersten Reaktionsschritt gegen Deuterium ausgetauscht. Als Deuteriumquelle diente D₂O. Im Anschluss an die selektive Bromierung der benzyischen Position des deuterierten Ethylbenzols-d₁₀ **7** konnte das gewünschte Produkt Styrol-d₈ **9** mittels Eliminierungsreaktion erhalten werden.

Die Deuterierung des Ethylbenzols **6** erfolgte in einem Druckreaktor der Firma Parr Serie 5500 mit einem Reaktorvolumen von 300 mL. Zunächst wurde das Katalysatorgemisch Pd/C (10%) und Pt/C (10%) zur Reaktivitätssteigerung mit Hilfe von Wasserstoff aktiviert (siehe Kapitel 3.4). Dazu wurde das Katalysatorgemisch drei Stunden in D₂O unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Im Anschluss an die Aktivierung wurde die Wasserstoffatmosphäre gegen eine Stickstoffatmosphäre ausgetauscht und das Reagenz Ethylbenzol **6** mittels Unterdruck in den Reaktor überführt. Der H/D-Austausch wurde unter 24-stündigem Rühren bei 150°C vollzogen. Die Bestimmung des Deuterierungsgrades des Produktes Ethylbenzol-d₁₀ **7** erfolgte nach der Aufarbeitung ¹H-NMR-spektroskopisch (Abbildung 20) unter Zuhilfenahme von protoniertem Methanol als internem Standard. Dazu wurden jeweils exakt definierte Mengen an Ethylbenzol-d₁₀ **7** und Methanol eingewogen und spektroskopisch analysiert.

Über das Verhältnis der relativen Signalintensitäten von Ethylbenzol-d₁₀ **7** zum Standard lässt sich mit Hilfe der von MAZUROWSKI entwickelten Gleichung 8 der Deuterierungsgrad jeder Position des Ethylbenzols-d₁₀ bestimmen.¹³⁸

$$D[\%] = \left(1 - \frac{I_{Sub} \times n_{St} \times P_{St}}{I_{St} \times n_{Sub} \times P_{Sub}} \right) \times 100 \quad (8)$$

$D[\%]$	Deuterierungsgrad in Prozent
I_{Sub}	Integral über die Protonen der jeweiligen Position des Substrates
I_{St}	Integral über die Protonen der Methylgruppe des Standards
n_{St}	Stoffmenge des internen Standards
n_{Sub}	Stoffmenge des Substrates
P_{St}	Anzahl der Protonen des internen Standards bezogen auf das Integral
P_{Sub}	Anzahl der Protonen im Substrat bei 0% Deuterierung bezogen auf das jeweilige Integral

Anhand von Gleichung 8 ergibt sich bei einer Einwaage an Ethylbenzol- d_{10} **7** von 0,1063 g ($9,150 \cdot 10^{-4}$ mol) und 0,0345 g (1,077 mmol) Methanol ein Deuterierungsgrad von 98% an den Positionen 2,3,4,7 und 8. Allein die Positionen 1 und 5 weisen einen Deuterierungsgrad von 96% auf. Somit konnte der von MAZUROWSKI erzielte Deuterierungsgrad nochmals gesteigert werden. Dabei sind besonders die sterisch gehinderten *ortho*-Positionen erwähnenswert. Hier konnte eine Erhöhung des Deuterierungsgrades um 13% durch den Einsatz eines Druckreaktors erzielt werden.

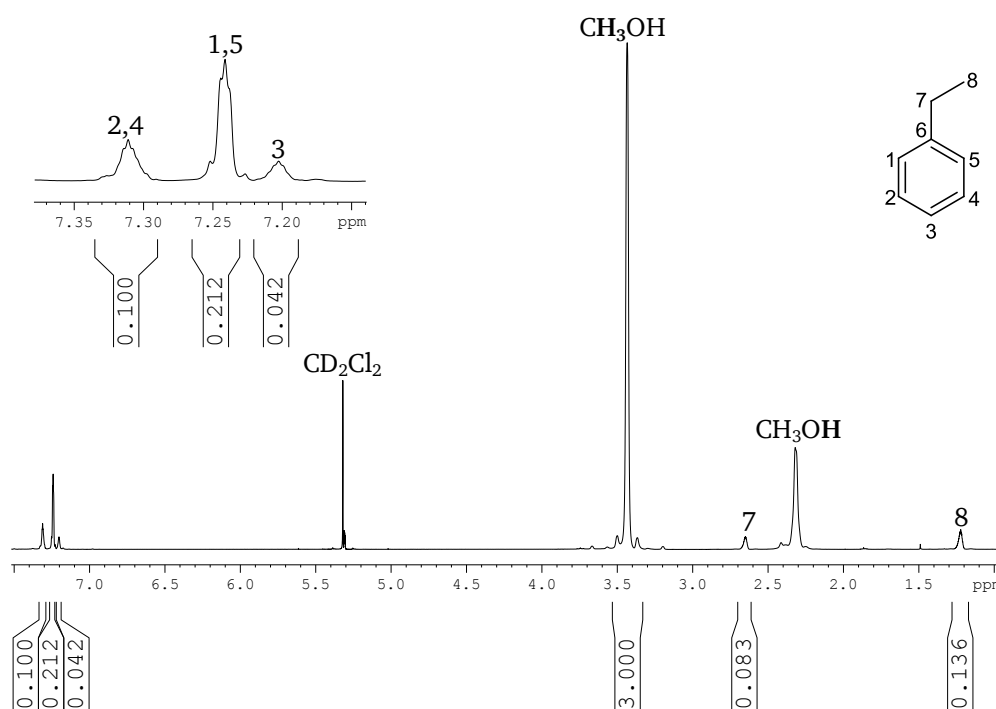


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von Ethylbenzol- d_{10} **7** mit Angabe der relativen Signalintensitäten zur Bestimmung des Deuterierungsgrades. Protoniertes Methanol wurde als interner Standard zugesetzt. In dem Inlet sind die aromatischen Protonen vergrößert dargestellt.

Die Bromierung der benzylichen Position von Ethylbenzol- d_{10} **7** wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift¹⁶⁶ mittels elementarem Brom und Braunstein durchgeführt. Dabei wurde Br_2 bei 0°C langsam zu einer Lösung aus Ethylbenzol- d_{10} **7**, MnO_2 und Dichlormethan getropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei einem quantitativen Umsatz kann-

te selektiv das gewünschte Produkt 1-Bromethylbenzol-d₉ **8** erhalten werden. NMR spektroskopisch kann die Bildung von Nebenprodukten ausgeschlossen werden.

Die Umsetzung von 1-Bromethylbenzol-d₉ **8** zu Styrol-d₈ **9** erfolgte durch eine Eliminierungsreaktion von DBr analog der Literatur¹⁶⁷. Unter Rückfluss wurde 1-Bromethylbenzol **8** zu einer Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat in THF getropft und zwei Stunden gerührt. Um eine auto-initiierte, unkontrollierte Polymerisation des entstehenden Produktes zu vermeiden, wurde zusätzlich eine kleine Menge Stabilisator zugegeben. Nach dem Quenchen mit Wasser wurde das Rohprodukt mit Diethylether extrahiert, getrocknet und unter reduziertem Druck destilliert. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass es zu einem vollständigen Umsatz des Eduktes **8** kam und keinerlei Nebenreaktionen auftraten. Allerdings beinhaltete das Produkt noch einen Restgehalt an *tert*-Butanol. Dieses stellt aufgrund seines aciden Protons einen Störfaktor für die anionische Polymerisation dar. Daher wurde das Produkt **9** nochmals in Diethylether aufgenommen, mit 2N NaOH-Lösung extrahiert, anschließend erneut getrocknet und abschließend unter reduziertem Druck destilliert, um so eine ausreichende Reinheit für die anionische Polymerisation zu garantieren. Das so erhaltene *tert*-Butanol-freie Produkt **9** wurde in Vorbereitung auf die anionische Polymerisation über CaH₂ gelagert.

4.3. Siliciumwafer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polystyrolketten mittels OiaP ausgehend von Siliciumwafern als Repräsentant flacher Substrate synthetisiert. Neben der Entwicklung einer geeigneten Methode für die OiaP stand die Analyse der gepfropften Polymerketten im Vordergrund. Eine erste Verifizierung der erfolgreichen Synthese gepfropfter Polystyrolketten erfolgte mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und AFM. Zur Bestimmung der Konformation der Polymerketten auf der Oberfläche wurden zusätzlich AFM-Kraft-Abstands-Messungen angefertigt. Mit Hilfe dieser Methode gelang es ebenfalls, den Desorptionsmechanismus eines einzelnen, kovalent an die AFM-Blattfederspitze gebundenen Polymers von dem Polymerfilm zu untersuchen.

4.3.1. Synthese Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer

Die Größe der Wafer war für die Analyse per AFM instrumentell auf eine Kantenlänge von $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ beschränkt. Daher wurden zu Beginn $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Stücke aus einem Wafer geschnitten. Diese wurden anschließend in einer Soxhlett-Apparatur über Nacht mit Toluol als Lösungsmittel von jeglichen Verunreinigungen wie Siliciumstaub, Fettrückständen etc. befreit. Um Polymerbürsten einer hohen Pfropfdichte σ auf der Oberfläche zu erzeugen, muss eine große Anzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche vorhanden sein. Zur Generierung dieser wurden die gereinigten Siliciumwafer 45 Minuten in Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:2) eingelegt und gut mit dest. Wasser abgespült.

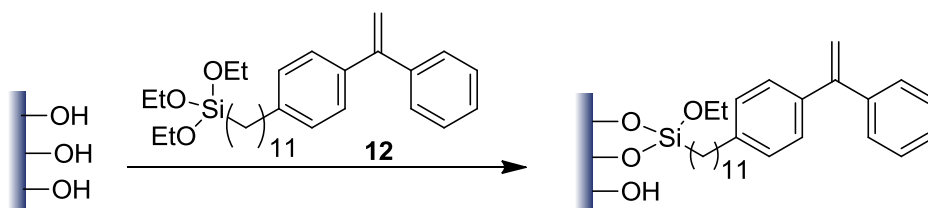
Für die OiaP wurde auf die Idee von *QUIRK et al.*^{130,131} und *ADVINCULA et al.*^{18,43,132,133} zurückgegriffen, die Polymerisation ausgehend von Diphenylethylen-Precursormolekülen (DPE) zu starten. Verwendet wurde hier zunächst das Precursormolekül 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12**. Die Immobilisierung sowie auch die Polymerisation wurden in einem speziell angefertigten Reaktionsgefäß (Abbildung 21) durchgeführt.



Abbildung 21: Reaktionsgefäß zur Durchführung der Immobilisierung des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** und der OiaP ausgehend von Siliciumwafern.

Das in Abbildung 21 gezeigte Reaktionsgefäß weist eine Verjüngung auf. Die Reaktionslösung kann mit Hilfe eines Magnetrührstäbchens unterhalb der Verjüngung gerührt werden, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Gleichzeitig kann eine Beschädigung des Siliciumwafers ausgeschlossen werden, da sich dieser oberhalb der Verjüngung befindet.

Zur Immobilisierung des Precursormoleküls **12** wurde zusätzlich ein Y-Aufsatz verwendet, so dass die Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden konnte. Zunächst wurde das Reaktionsgefäß mit dem Siliciumwafer im Vakuum gründlich ausgeheizt, anschließend das Precursorsilan **12** als 2 mmol/L Lösung in abs. Toluol zugegeben. Die Funktionalisierung wurde durch die Zugabe des Katalysators Triethylamin gestartet (Schema 21).



Schema 21: Schematische Darstellung der Funktionalisierung der Oberfläche eines Siliciumwafers mit 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12**. Das Funktionalisierungsreagenz kann über ein oder zwei Sauerstoffatome an die Oberfläche des Wafers koppeln. Auch zuvor kondensierte Silane können unter Bildung von undefinierten dreidimensionalen Netzwerken an die Oberfläche binden.

Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und der Siliciumwafer mittels zwölfstündiger Soxhlett-Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel von physisorbierten Precursormolekülen befreit. Mit Hilfe der Soxhlett-Extraktion konnte ebenso das bei der Synthese des Precursormoleküls **12** entstandene hydrierte Nebenprodukt ohne großen Aufwand entfernt werden. Somit war es möglich, die Polymerisation ausschließlich von der Oberfläche zu starten. Etwaige Polymerketten, die frei in Lösung wachsen und womöglich die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, brauchten nicht berücksichtigt werden.

Bei der Analyse der Schichtdicke mittels Ellipsometrie (Tabelle 3) wurde deutlich, dass die Immobilisierung des Triethoxy-DPE-Silans **12** keiner Reaktionskontrolle unterlag. Es wurden nichtreproduzierbare Schichtdicken aus einem undefinierten dreidimensionalen Netzwerk erhalten. Unter identischen Reaktionsbedingungen schwankten die Schichtdicken von Wafer zu Wafer zwischen 2,9 und 16,9 nm. Auch die Schichtdicke eines einzelnen Wafers unterlag starken Schwankungen. So konnte bei Wafer **2** eine Abweichung von bis zu 5,6 nm festgestellt werden. Diese Abweichungen spiegeln sich auch in hohen Werten der Rauigkeit wieder. Hierzu ist zu sagen, dass bei der gegebenen Inhomogenität der Oberfläche im Nanometerbereich die Ellipsometrie nicht die Methode der Wahl ist, da sie nur eine laterale Auflösung im Mikrometerbereich vorweist. Dennoch gibt sie eine erste Auskunft über die erfolgreiche Immobilisierung des Precursorsilans und dessen Verteilung auf der Oberfläche. Noch höhere Schwankungen konnten bei der Funktionalisierung bei erhöhter Temperatur (60°C) erhalten werden. Hier wurden Werte zwischen 1,5 und 17,4 nm auf einem einzigen Wafer gemessen (Wafer **13**). Durch die Steigerung der Konzentration des Precursorsilans 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** auf 4 bzw. 8 mmol/L konnte die Schichtdicke zwar bis auf 22,8 nm (4 mmol/L) leicht erhöht, aber die Inhomogenität nicht reduziert werden. Zudem konnte kein

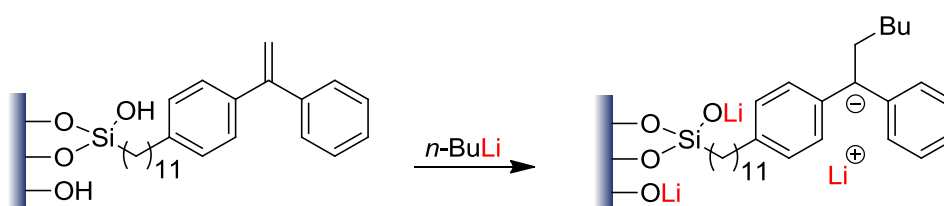
Zusammenhang zwischen Konzentration und Schichtdicke festgestellt werden, da bei einer Konzentration von 8 mmol/L maximal eine Schichtdicke von 18,0 nm erreicht wurde.

Tabelle 3: Mit Hilfe der Ellipsometrie gemessene Schichtdicken und Rauigkeiten der mit dem Precursorsilan **12** funktionalisierten Siliciumwafer.

Wafer	Konz.	T	Schichtdicke [nm]; RMSE			
1	2 mmol/L	RT	5,2±0,3; 1,6	2,9±0,2; 1,7	7,2±0,2; 1,3	3,3±0,2; 1,5
2	2 mmol/L	RT	7,6±0,2; 1,7	11,1±0,1; 0,7	13,2±0,1; 0,7	
3	2 mmol/L	RT	14,3±1,1; 6,2	11,1±0,9; 5,5	10,3±0,6; 3,9	
4	2 mmol/L	RT	16,9±1,3; 6,7	13,5±0,7; 3,8	14,5±1,0; 5,3	
5	2 mmol/L	RT	14,3±0,5; 2,5	15,9±1,0; 5,2	13,5±0,3; 1,6	
6	2 mmol/L	RT	11,6±0,4; 2,2	11,5±0,4; 2,5	12,9±0,4; 2,1	
7	2 mmol/L	RT	7,9±0,2; 1,3	8,2±0,2; 1,7	8,4±0,2; 1,5	
8	2 mmol/L	RT	13,2±0,6; 3,3	12,8±0,8; 4,5	14,1±0,6; 3,5	
9	2 mmol/L	RT	13,3±1,0; 5,3	13,8±1,2; 6,5	15,9±1,6; 8,0	
10	2 mmol/L	RT	12,6±0,5; 3,0	14,5±0,4; 2,2	15,7±0,7; 3,5	
11	2 mmol/L	RT	10,1±0,4; 2,4	11,3±0,4; 2,5	12,1±0,5; 2,6	
12	2 mmol/L	60°C	2,7±0,1; 0,7	3,8±0,0; 0,2	4,4±0,1; 0,7	3,3±0,1; 0,5
13	2 mmol/L	60°C	17,4±1,5; 7,3	14,3±1,8; 9,6	1,5±0,0; 0,4	5,5±0,3; 2,5
14	4 mmol/L	RT	22,8±0,5; 2,3	18,8±0,3; 1,6	20,4±0,4; 1,7	
15	4 mmol/L	RT	13,1±0,5; 2,7	15,9±0,7; 3,3	9,4±0,3; 1,7	14,3±0,4; 2,3
16	8 mmol/L	RT	14,4±0,5; 2,5	17,5±0,5; 2,5	15,0±0,4; 1,9	
17	8 mmol/L	RT	15,2±0,4; 2,3	17,5±0,8; 3,7	18,0±0,6; 2,7	15,8±0,7; 3,6

Die Aktivierung der auf der Oberfläche verankerten Precursormoleküle sowie die Polymerisation wurden in einer Glove Box ausgeführt, um auf aufwendig gestaltete Reaktoren wie beispielsweise bei *ADVINCULA et al.*^{18,43,133} verzichten zu können. Die Glove Box bietet eine einfache Möglichkeit, sauerstoffempfindliche Reaktionen unter inerten Bedingungen durchzuführen. Verwendet wurde für die Aktivierung und die anschließende Polymerisation das in Abbildung 21 gezeigte Reaktionsgefäß. Im Aktivierungsschritt ist es äußerst wichtig, dass zum einen alle Precursormoleküle aktiviert werden, damit sie eine anionische Polymerisation starten können. Zum anderen ist es wichtig, dass alle nach der Funktionalisierung noch vorhandenen Protonen deaktiviert werden, damit sie die anionische Polymerisation nicht abbrechen. Der Restanteil an Silanolgruppen kommt dadurch zustande, dass aufgrund des sterischen An-

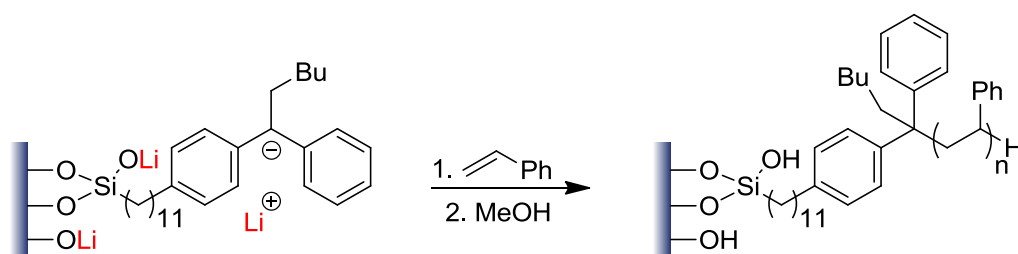
spruchs des Precursormoleküls nicht alle Silanolgruppen auf der Oberfläche abreagieren können.⁷¹ Zudem reagieren nicht alle Ethoxygruppen des Precursorsilans mit der Oberfläche. Diese können während der Aufarbeitung hydrolysieren. Somit kann auch das Precursormolekül protische Gruppen tragen. Der Initiator *n*-Butyllithium bietet sowohl die Möglichkeit, die oberflächlich verankerten Precursormoleküle zu aktivieren als auch noch vorhandene protische Verunreinigungen zu deaktivieren, damit sie keinen Einfluss auf die OiaP nehmen (Schema 22). Um sicher zu stellen, dass tatsächlich alle Precursormoleküle aktiviert und alle Verunreinigungen deaktiviert werden, wurde mit einem Überschuss *n*-BuLi gearbeitet. Dieser wurde mit dem entsprechenden Wafer für mindestens zwei Stunden in Cyclohexan gerührt. Bei der Aktivierung der Precursormoleküle mittels *n*-BuLi wurden die DPE-Einheiten der Precursormoleküle zu Diphenylhexyllithium-Einheiten (DPHLi) umgesetzt (Schema 22). Anionische Diphenylhexyl-Einheiten besitzen ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Ein delokalisiertes π -Elektronensystem führt in der Regel zu einer Färbung der Reaktionslösung. Je nach Konzentration tritt dabei eine Farbänderung zu gelb, orange oder, bei sehr hoher Konzentration, sogar zu rot auf. Daher wäre zu erwarten gewesen, dass ein Farbschimmer an der Oberfläche der Wafer sichtbar wird. Dieser konnte jedoch nicht beobachtet werden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Wafer nur mit einer sehr geringen Menge an aktivierten DPHLi-Einheiten bedeckt waren.



Schema 22: Aktivierung des Precursormoleküls **12** mit *n*-BuLi. Zugleich werden alle protischen Verunreinigungen deaktiviert, damit ein sofortiger Abbruch der anionischen Polymerisation verhindert wird.

Für die anionische Polymerisation hingegen ist selbstverständlich ein Überschuss an *n*-BuLi störend, da hierdurch Ketten gestartet werden können, die nicht von der Oberfläche weg wachsen, sondern frei in Lösung. Dies stellt insofern ein großes Problem dar, da die freien Ketten die Oberflächen-initiierte Polymerisation stark beeinträchtigen können, sofern die Initiierungs- und Wachstumsgeschwindigkeit der freien und gepfropften Ketten nicht identisch sind.¹⁸ Bisher fanden noch keine Untersuchungen zu den Initiierungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten der OiaP ausgehend von flachen Substraten statt. Der Grund hierfür ist auf die geringe Menge an gepfropften Polymerketten zurückzuführen, die eine Analyse der Ketten unmöglich macht. Daher blieb auch jeglicher Vergleich zwischen freien und gepfropften Polymerketten aus. Da aber *n*-BuLi eine höhere Nucleophilie als DPHLi aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass mit *n*-BuLi eine schnellere Initiierung erfolgt. Ferner muss beachtet werden, dass bei einer Oberflächen-initiierten Polymerisation eine Diffusion der Monomere zu den auf der Oberfläche verankerten aktiven Kettenenden hin stattfinden muss. Dies könnte die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerketten herabsetzen. In früheren Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP von Styrol in unpolaren Lösungsmitteln kam es zu Polymerisationszeiten von bis zu fünf Tagen,¹⁸ wohingegen in dieser Arbeit (siehe Kapitel 6.2.4) schon bei einer Reaktionszeit von 45 Minuten freies Polystyrol mit einem Molekulargewicht $M_w = 118.200$ g/mol

erreicht werden konnte. Bei der erheblichen Menge an freiem Initiator ist somit anzunehmen, dass der Monomerverbrauch vor allem durch die freien Ketten bestimmt werden würde. Um somit überschüssiges *n*-BuLi zu entfernen, wurden die Wafer mit abs. Cyclohexan abgespült. Hierbei ist große Vorsicht geboten, da die Precusormoleküle als Carbanionen im aktivierten Zustand auf der Oberfläche vorliegen und jede Verunreinigung zur sofortigen Deaktivierung führt. Die Wafer wurden hierzu mit einer Pinzette, die ausschließlich an den Kanten des Wafers angesetzt wurde, aus der Initiatorlösung genommen, mehrfach mit abs. Cyclohexan gespült und in ein weiteres Reaktionsgefäß für die Polymerisation überführt. Nach der Zugabe des Lösungsmittels abs. Cyclohexan wurde die Polymerisation durch die Zugabe des Monomers Styrol gestartet. Schema 23 zeigt die OiaP von Styrol auf einem Siliciumwafer mit 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** als Precursormolekül. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wurde die Polymerisation durch die Zugabe von abs. Methanol abgebrochen. Die Wafer wurden entnommen und erneut einer zwölfstündigen Reinigung durch Soxhlett-Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel unterzogen.



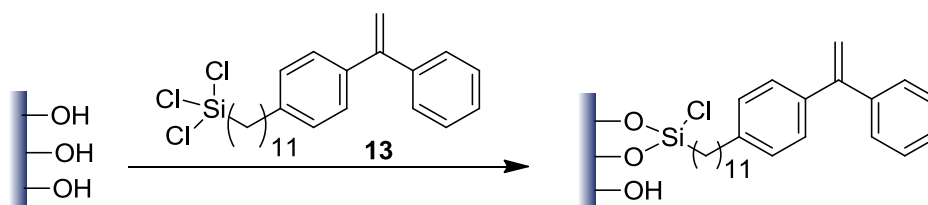
Schema 23: Schematische Darstellung der OiaP von Styrol ausgehend von einem aktivierten Siliciumwafer. Im zweiten Schritt wird die Polymerisation durch die Zugabe von abs. Methanol abgebrochen, wobei auch die zuvor deaktivierten Verunreinigungen wieder protische Gruppen tragen.

Der Erfolg der OiaP konnte an der Zunahme der Schichtdicke der Wafer per Ellipsometrie (Tabelle 4) ausgemacht werden. In Anbetracht der Inhomogenität der Oberfläche nach der Funktionalisierung war es aber unmöglich, eine exakte Schichtdicke der Polymerschicht zu bestimmen. Es konnten lediglich punktuell Schichtdicken gemessen werden, die mit den an unterschiedlichen Orten gemessenen Werten der funktionalisierten Schicht verglichen wurden. Als Ausgangspunkt für die Schichtdicke nach der Funktionalisierung wurde immer der maximal gemessene Wert des entsprechenden Wafers zugrunde gelegt. Innerhalb eines Wafers wurden natürlich auch nach der Polymerisation enorme Schwankungen der Werte an unterschiedlichen Stellen der Waferoberfläche festgestellt, die wie bei der Funktionalisierung mit einer hohen Rauigkeit einhergehen. Zwar konnte bei Wafer **1** eine örtliche maximale Schichtdicke der Polymerschicht von 9,9 nm ausgemacht werden, aber durch die geringe Schichtdicke und die hohe Inhomogenität konnte nicht auf allen Waferoberflächen ein Anstieg der Schichtdicke beobachtet werden. Auch eine Polymerisation in Substanz brachte nicht den gewünschten Erfolg. Hier konnte bei Wafer **12** nur eine Steigerung der Schichtdicke um 7,2 nm hervorgerufen werden. Angesichts der Inhomogenität der funktionalisierten sowie der polymerisierten Schicht waren auch hier keine exakten Werte bestimmbar.

Tabelle 4: Mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer, deren Oberflächen zuvor mit dem Precursorsilan **12** funktionalisiert wurden. Die Wafer **4**, **9** und **12** wurden in Substanz polymerisiert.

Wafer	Menge Styrol	Schichtdicke [nm]; RMSE			
1	0,5 mL	17,1±0,3; 1,4	17,0±0,5; 2,5	15,1±0,3; 1,5	16,1±0,6; 3,2
3	0,5 mL	9,6±0,7; 4,4	11,2±0,6; 3,8	10,4±0,7; 4,3	
8	0,5 mL	12,3±0,6; 3,3	11,2±0,6; 3,5	17,7±0,5; 2,5	13,1±0,9; 4,8
4	3,0 mL	12,2±0,6; 3,2	8,5±1,0; 6,9	16,5±0,7; 3,7	
9	3,5 mL	13,6±0,9; 5,1	11,6±0,7; 4,1	18,0±1,0; 4,9	12,9±1,0; 5,7
12	3,0 mL	6,7±0,4; 2,6	11,6±0,3; 2,1	7,4±0,1; 0,5	7,4±0,2; 1,2

Um die Schichtdicke des gepfropften Polymers bestimmen zu können, ist es daher zwingend notwendig, eine homogene Schicht mit dem Funktionalisierungsreagenz zu erzielen. Dies ist jedoch offenbar mit Triethoxysilanen nicht realisierbar. Anscheinend kommt es trotz inerten Bedingungen durch Kondensationsreaktionen zu nicht kontrollierbaren dreidimensionalen Netzwerken auf der Waferoberfläche. Aus diesem Grund wurde nachfolgend das Chlorsilan 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** als Precursormolekül verwendet. Die Chlorfunktionalitäten verhindern eine Kondensation des Silans. So kann eine Monolage des Precursormoleküls auf der Oberfläche des Wafers erreicht werden. Allerdings muss unter peinlichstem Wasserausschluss gearbeitet werden, da es sonst zu einer Hydrolyse des reaktiven Chlorsilans kommt und somit auch dieses vernetzen und unkontrollierte Schichtdicken bilden kann. Zur Immobilisierung des Precursors **13** wurde zunächst das Reaktionsgefäß mit Wafer im Vakuum gründlich ausgeheizt und anschließend mit einer 2 mmol/L Lösung des Precursormoleküls 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** in abs. Toluol versetzt. Die Reaktion wurde auch hier wieder durch die Zugabe des Katalysators Triethylamin gestartet. In Schema 24 ist die Anbindung des Funktionalisierungsreagenzes 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** an die Oberfläche eines Wafers dargestellt.



Schema 24: Funktionalisierung der Oberfläche eines Siliciumwafers mit dem Chlorsilan 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13**. Beim Arbeiten unter peinlichstem Wasser- bzw. Feuchtigkeitsausschluss kann eine Kondensation der Silanmoleküle verhindert werden. Das Precursormolekül **13** kann ebenso wie das Ethoxysilan **12** über ein oder zwei Sauerstoffatome an die Waferoberfläche gebunden werden.

Nach der Reinigung der Wafer durch eine zwölfstündige Soxhlett-Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel wurden die Schichtdicken mit Hilfe der Ellipsometrie untersucht. Tatsächlich

gelang es mit dem Chlorsilan **13** eine homogene Schicht auf der Waferoberfläche zu generieren. Es konnten auf der Oberfläche der Wafer Schichtdicken bis zu 1,5 nm gefunden werden (Tabelle 5). Die Schichtdicke variierte dabei selbst von Wafer zu Wafer nur geringfügig (Abweichungen ≤ 1 nm) und war auf einem Wafer nahezu konstant. Die mit dem Trichlorsilan **13** funktionalisierten Wafer wiesen damit im Gegensatz zu den mit dem Triethoxysilan **12** funktionalisierten Wafern nur eine geringe Rauigkeit auf. Diese Homogenität der Waferoberfläche war sogar optisch sichtbar. Während die mit dem Precursormolekül **12** funktionalisierten Wafer eine weiße, matte, inhomogene Schicht an der Oberfläche aufwiesen, behielten die mit dem Chlorsilan **13** funktionalisierten Wafer ihren Glanz. Aus den Werten der Schichtdicke und der geringen Rauigkeit kann geschlussfolgert werden, dass es gelungen ist, Monolagen mit dem Precursormolekül **13** auf der Waferoberfläche zu generieren und somit durch peinlichsten Wasserausschluss Kondensationsreaktionen zu verhindern.

Tabelle 5: Schichtdicken und Rauigkeiten für mit dem Precursorsilan **13** (2 mmol/L, RT) funktionalisierte Siliciumwafer. Die Bestimmung erfolgte mittels Ellipsometrie.

Wafer	Schichtdicke [nm]; RMSE		
18	0,9	0,4	0,7
19	$0,8 \pm 0,1$; 0,6	$1,5 \pm 0,1$; 1,4	$0,7 \pm 0,0$; 0,4
20	$1,4 \pm 0,0$; 0,4	$1,4 \pm 0,0$; 0,4	$1,3 \pm 0,0$; 0,5

Die Aktivierung der oberflächlich verankerten Precursormoleküle **13** sowie die Polymerisation von Styrol erfolgten analog zu den mit dem Triethoxysilan **12** funktionalisierten Wafern (Schema 22 + 23). In Tabelle 6 sind die nach der OiaP mittels Ellipsometrie gemessenen Schichtdicken dargestellt.

Tabelle 6: Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer, die zuvor mit dem Precursorsilan **13** funktionalisiert wurden. Die Bestimmung erfolgte mittels Ellipsometriemessungen.

Wafer	Menge Styrol	Schichtdicke [nm]; RMSE			
18	0,5 mL	$24,1 \pm 0,7$; 2,8	$21,2 \pm 0,9$; 3,9	$2,4 \pm 0,1$; 1,1	$12,0 \pm 0,8$; 4,7
20	0,5 mL	$1,6 \pm 0,1$; 0,6	$0,7 \pm 0,0$; 0,2	$1,7 \pm 0,0$; 0,4	

Die Polymerschichtdicke konnte nun aufgrund der Homogenität der funktionalisierten Schicht leicht berechnet werden. Auch hier wurde wieder die maximal gemessene Schichtdicke der Funktionalisierung von der Gesamtschichtdicke nach der Polymerisation subtrahiert (Tabelle 7).

Tabelle 7: Berechnete Polymerschichtdicken Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer. Die Polymerschichtdicke berechnet sich aus der Subtraktion der maximal gemessenen Schichtdicke nach der Funktionalisierung von der Gesamtschichtdicke nach der Polymerisation.

Wafer	Polymerschichtdicke [nm]			
18	23,2	20,3	1,5	11,1
20	0,2	-	0,3	

Wie Tabelle 7 zu entnehmen ist, konnte unter Verwendung von 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** als Precursormolekül die Polymerschichtdicke bei Wafer **18** auf bis zu 23,2 nm gesteigert werden. Das liegt im Bereich der bisher maximal erzielten Polymerschichtdicke gepfropften Polystyrols auf Siliciumwafern.¹³¹ Allerdings kam es auch hier wieder zu starken Polymerschichtdickenschwankungen innerhalb eines Wafers. So konnten auf Wafer **18** Polymerschichtdicken zwischen 1,5 und 23,2 nm berechnet werden. Die Reproduzierbarkeit war ebenfalls nicht gegeben. Wafer **20** zeigte nur eine Steigerung der Schichtdicke von maximal 0,3 nm. Eine Erklärung hierfür könnte die hohe Empfindlichkeit der anionischen Polymerisation gegenüber Verunreinigungen sein. Die Pinzette, die zum Abspülen des überschüssigen Initiators mit abs. Cyclohexan verwendet wurde, wurde zwar vor dem Benutzen mit THF gereinigt und ausgeheizt. Dennoch könnten kleinste Verunreinigungen die anionische Polymerisation gestört haben. Zumal die Pinzette in die BuLi-Lösung eingetaucht wurde und somit die Möglichkeit bestand, dass sich Verunreinigungen über die Lösung verteilen. Zudem gelang es nicht immer sofort, den aktivierten Wafer an den Kanten zu fassen. Daher musste eine alternative Möglichkeit gefunden werden, den Wafer von überschüssigem *n*-BuLi zu befreien, ohne ihn dabei zu berühren. Eine attraktive Alternative stellt das in Abbildung 22 gezeigte Reaktionsgefäß dar.

In diesem Reaktionsgefäß wird der Siliciumwafer zwischen zwei Teflonplättchen eingespannt und von oben in die Reaktionslösung getaucht. Die Eintauchtiefe kann dabei durch den höhenverstellbaren Kolben individuell eingestellt werden. Zu beachten ist, dass zum einen ein ausreichender Abstand zwischen Wafer und Magnetührstab gewährleistet ist und zum anderen die Teflonplättchen nicht in die Reaktionslösung ragen, da hier die Gefahr besteht, Verunreinigungen in das Reaktionssystem zu bringen. Nach der Aktivierung der Precursorfunktionalitäten kann der eingespannte Wafer bequem aus der BuLi-Lösung entnommen, mit abs. Cyclohexan gründlich gereinigt und in ein neues mit abs. Cyclohexan gefülltes Reaktionsgefäß eingetaucht werden. Das Monomer kann anschließend durch die seitliche Öffnung dazu gegeben werden, um die Polymerisation aller aktivierten oberflächengebundenen DPHLi-Einheiten gleichzeitig zu starten. Ebenso ist es möglich, die Polymerisation durch die Zugabe von abs. Methanol durch die seitliche Öffnung für alle Ketten gleichzeitig abubrechen.

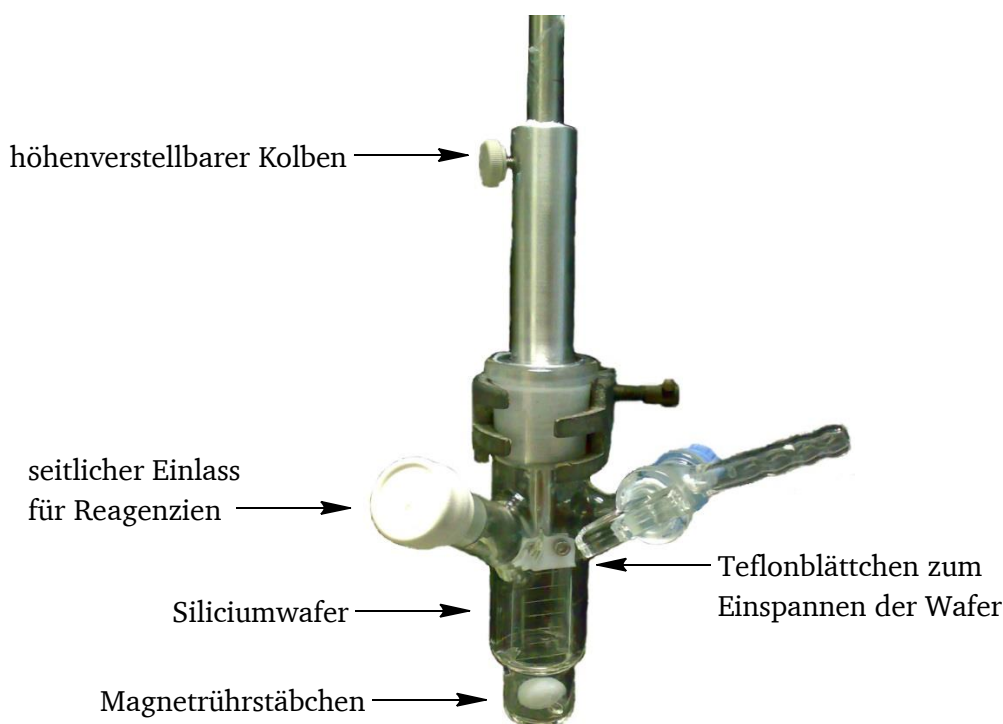


Abbildung 22: Optimiertes Reaktionsgefäß zur Aktivierung und Durchführung der OiaP ausgehend von funktionalisierten Siliciumwafern. Der Wafer wird in diesem Reaktionsgefäß zwischen zwei Teflonblättchen eingespannt und kann somit ohne jegliche weitere Berührung aus dem Gefäß entnommen werden.

Zunächst wurden auch hier wieder Versuche mit Wafern durchgeführt, deren Oberflächen im Vorfeld mit dem Triethoxysilan 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** funktionalisiert worden waren (Tabelle 3). In Tabelle 8 sind die mit Hilfe der Ellipsometrie gemessenen Schichtdicken nach der Polymerisation dargestellt.

Tabelle 8: Mit Hilfe der Ellipsometrie gemessene Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer. Die OiaP fand in dem optimierten Reaktionsgefäß in Abbildung 22 statt. Die Wafer wurden zuvor mit dem Precursormolekül **12** funktionalisiert.

Wafer	Menge Styrol	Schichtdicke [nm]; RMSE			
5	1 mL	14,9±0,6; 3,2	13,0±0,5; 2,9		
11	1 mL	11,6±0,4; 2,1	11,9±0,4; 2,3	13,0±0,5; 2,6	
13	4 mL	4,5±0,2; 1,6	2,3±0,1; 0,7	6,3±0,2; 1,2	6,0±0,2; 1,8
14	1 mL	30,1±5,9; 21,6	26,7±4,3; 18,3	25,1±0,7; 3,3	37,2±2,0; 7,4
16	1 mL	40,9±8,4; 27,6	31,7±7,0; 27,4	37,3±2,2; 8,2	29,1±1,6; 6,3

Im Gegensatz zu den vorherigen Polymerisationsversuchen unter Verwendung dieses Precursormoleküls konnte hier trotz der Inhomogenität der funktionalisierten Schicht eine deutliche

Steigerung der Schichtdicke nach der Polymerisation gemessen werden. Bei Wafer **16** konnte sogar eine örtliche maximale Polymerschichtdicke von 23,4 nm erreicht werden. Natürlich ist auch hier eine absolute Bestimmung der Polymerschichtdicke aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche nach der Funktionalisierung unmöglich. Zur Bestimmung der Polymerschichtdicke wurden wieder Werte der polymerisierten und funktionalisierten Schichten verglichen, die an unterschiedlichen Stellen des Wafers gemessen worden sind. Daneben ist ein großer Anstieg der Rauigkeit der polymerisierten Oberfläche zu verzeichnen. Wafer **16** weist sogar RMSE Werte von bis zu 27,6 auf. Die mit Hilfe der Ellipsometrie gemessenen Werte unterliegen daher großen Schwankungen.

Ein weiterer Nachteil ist mit der Größe der Wafer ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) gegeben. Denn der Wafer muss am oberen Ende fest in die Apparatur eingespannt werden, damit er sich nicht während der Aktivierung oder der Polymerisation lösen kann, d. h. dass sich mindestens 4 mm des Wafers zwischen den Teflonblättchen befinden. Zudem muss ein Abstand von ca. 3 mm zur Reaktionslösung gehalten werden, damit keine für die anionische Polymerisation störenden Komponenten in das System gelangen können. Somit bleiben höchstens noch 3 mm des Wafers, die für die Oberflächen-initiierte Polymerisation zur Verfügung stehen. Daher wären hier Wafer mit einer größeren Kantenlänge von Vorteil. Die aber entsprechen wiederum nicht den instrumentellen Anforderungen des AFM-Gerätes. Ein nachträgliches Zuschneiden der Wafer ist in Anbetracht der Empfindlichkeit der gepfropften Polymerketten nicht möglich. Um dennoch eine OiaP ausgehend von Wafern mit einer größeren Oberfläche durchführen zu können, die auch gleichzeitig den instrumentellen Ansprüchen des AFM-Gerätes entsprechen, wurden ca. $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ große Waferstücke geschnitten und zusätzlich in $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ große Teilstücke unterteilt. Das heißt, jeder Wafer wurde an den entsprechenden Stellen so angeritzt, dass ein Brechen der Teilstücke im Anschluss an die Polymerisation leicht von statten geht, ohne dabei die Waferoberfläche berühren zu müssen.

Durch die Kombination aller bisher gewonnenen Erkenntnisse konnten nun, laut Ellipsometrie, Polystyrol-gepfropfte Siliciumwafer mit Schichtdicken von bis zu 44,0 nm mit Hilfe der *grafting-from*-Methode synthetisiert werden (Tabelle 10). Dazu wurden Wafer mit einer Kantenlänge von $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ verwendet. Diese wiesen vorgefertigte Bruchstellen auf, so dass eine Teilung der Wafer in $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ große Teilstücke im Anschluss an die Polymerisation ermöglicht wurde. Die Oberflächen der Wafer wurden in dem optimierten Reaktionsgefäß (Abbildung 22) mit dem Precursormolekül 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE **13** funktionalisiert. Die darauffolgende Aktivierung der Precursorfunktionalitäten sowie die OiaP mit je 2 mL Styrol wurden ebenfalls in diesem optimierten Reaktionsgefäß durchgeführt. In Tabelle 9 sind die Schichtdicken und Rauigkeiten der funktionalisierten Oberflächen der Wafer **21-23** dargestellt.

Tabelle 9: Schichtdicken und Rauigkeiten der funktionalisierten Oberflächen der Wafer **21-23**, die mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmt wurden. Die Siliciumwafer wurden mit dem Precursorsilan **13** funktionalisiert. Die Funktionalisierung wurde bei einer Silankonzentration von 2 mmol/L in dem optimierten Reaktionsgefäß in Abbildung 22 durchgeführt.

Wafer	Schichtdicke [nm]; RMSE			
21	0,3±0,0; 0,3	1,0±0,1; 1,3	0,3±0,0; 0,2	0,8±0,1; 0,8
	0,3±0,0; 0,3	0,9±0,1; 2,1	0,7±0,0; 0,5	
22	0,8±0,0; 0,2	1,1±0,0; 0,2	0,9±0,1; 1,3	
23	0,8±0,0; 0,5	0,7±0,1; 0,8	0,7±0,3; 4,3	
24	0,6±0,3; 3,9	0,9±0,0; 0,4	0,7±0,1; 1,5	

Tabelle 9 ist zu entnehmen, dass die Funktionalisierung der Wafer mit dem Precursorsilan **13** in dem optimierten Reaktionsgefäß zu einer einheitlich funktionalisierten Oberfläche der Wafer geführt hat. Die Ergebnisse der OiaP ausgehend von den funktionalisierten Oberflächen der Wafer **21-24** mit Styrol sind in Tabelle 10 dargestellt. In der Waferbezeichnung gibt die Ziffer nach dem Punkt an um, welches Teilstück des entsprechenden Wafers es sich handelt.

Tabelle 10: Mit Hilfe der Ellipsometrie gemessene Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer, von deren Oberfläche unter optimierten Reaktionsbedingungen polymerisiert wurde. Zur Polymerisation wurden jeweils 2 mL Styrol eingesetzt. In der Waferbezeichnung gibt die Ziffer hinter dem Punkt an, um welches Teilstück des Wafers es sich handelt.

Wafer	Schichtdicke [nm]; RMSE				
21.1	8,2±0,6; 4,5	22,3±4,1; 18,2	19,0±2,7; 12,9	20,9±3,9; 18,0	10,8±0,9; 5,3
	17,2±1,9; 9,6	12,9±0,9; 5,3	6,9±0,5; 3,5	39,1±1,8; 6,1	
21.2	16,2±0,9; 4,9	25,3±1,9; 7,8	19,3±1,5; 7,3	17,7±1,1; 5,4	5,8±0,6; 4,9
	6,4±0,7; 5,6				
21.3	44,9±1,3; 4,1	39,7±1,9; 6,2	25,0±1,8; 7,7	22,2±1,1; 4,8	
22.2	35,4±4,1; 14,5	37,3±2,5; 8,6	34,1±4,5; 16,3	35,3±4,1; 14,5	
22.3	38,2±2,5; 8,5	36,4±5,1; 18,1	40,9±3,7; 12,3		
22.4	23,4±1,2; 5,3	28,3±3,5; 14,1	27,5±2,1; 8,4	34,0±9,4; 34,4	
23	30,2±1,1; 4,1	32,1±1,1; 4,2	31,5±1,1; 4,0	22,5±0,8; 3,6	23,5±0,9; 3,8
	29,4±1,1; 4,3	29,4±2,3; 8,9	25,2±1,0; 4,4		

Wie in Tabelle 10 ersichtlich ist, konnte unter den optimierten Reaktionsbedingungen eine enorme Steigerung der Polymerschichtdicke erzielt werden. Wafer **21.3** weist die beeindruckende

ckende Polymerschichtdicke von 44,0 nm auf. Die synthetisierten Polymerschichtdicken sind mit weitem Abstand die größten Schichtdicken, die bisher mit der OiaP von Styrol auf flachen Substraten erhalten werden konnten. Die bisher maximal erreichte Schichtdicke von 24 nm, die von QUIRK *et al.*¹³¹ erzielt werden konnte, wurde dabei fast verdoppelt. Zusätzlich konnte die Reaktionszeit drastisch reduziert werden. Die Polymerschichtdicke von 44,0 nm konnte in einer Reaktionszeit von nur zwölf Stunden synthetisiert werden, wohingegen QUIRK *et al.* für ihre maximal erreichte Schichtdicke von 24 nm vier Tage benötigten. Allerdings tritt trotz der Homogenität der funktionalisierten Schicht auch in der Polymerschicht wieder eine enorme Schichtdickenschwankung auf, die sich in den Werten der Rauigkeit äußert. Im Vergleich zu den funktionalisierten Wafern, deren Oberfläche weiterhin glänzend bleibt, ist die Oberfläche der polymerisierten Wafer größtenteils mit einer sichtbaren weißen Schicht belegt. Aber auch hier kann immernoch an manchen Stellen des Wafers eine glänzende Oberfläche beobachtet werden. Diese zieht sich teilweise einmal quer über den Wafer. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die anionische Polymerisation nicht an allen Stellen der Oberfläche gleichmäßig verläuft. Ein Grund hierfür könnten Verunreinigungen sein, die die anionische Polymerisation abbrechen. Dem zu Folge kommt es zu großen Abweichungen der Polymerschichtdicke und dies nicht nur innerhalb eines 6,5 x 1,5 cm² Wafers, sondern auch innerhalb der 1,5 x 1,5 cm² Teilbruchstücke. Daher sind die mit der Ellipsometrie gewonnen Werte der Schichtdicke nur bedingt aussagekräftig.

Um die mittels Ellipsometrie gewonnen, hervorragenden Ergebnisse der Polymerschichtdicke *L* zu verifizieren, wurden im Folgenden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt sowie AFM-Bilder aufgenommen. Dass tatsächlich eine Polymerisation ausgehend von der Oberfläche der Wafer stattgefunden hat, lässt sich gut anhand von Kontaktwinkelmessungen mit Wasser belegen (Tabelle 11).

Tabelle 11: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen reiner, mit dem Precursorsilan **13** funktionalisierter und Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer. Durch die Polymerschicht ist eine deutliche Hydrophobierung der Oberfläche erkennbar.

Wafer	Precursorsilan	funktionalisiert/polymerisiert	Kontaktwinkel
Si	-	-	59,2°±0,2
21	13	funktionalisiert	81,2°±0,1
21.1	13	polymerisiert	133,3°±0,08
21.2	13	polymerisiert	124,5°±0,17
21.3	13	polymerisiert	114,6°±0,2
22.2	13	polymerisiert	134,0°±0,52
22.3	13	polymerisiert	129,8°±0,14
22.4	13	polymerisiert	129,8°
18	13	polymerisiert	82,5°±1,46
1	12	polymerisiert	100,9°±0,17

Die hydrophilen, nur mit Piranha-Lösung behandelten Siliciumsubstrate weisen einen Kontaktwinkel von $59,2^\circ$ auf (Abbildung 23, links), d. h. die Wafer werden gut von dem Wassertropfen benetzt. Durch die Funktionalisierung der Waferoberfläche mit dem Precursormolekül 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** wurde die Oberfläche angesichts des unpolaren Funktionalisierungsreagenzes hydrophobiert, was sich auf den Kontaktwinkel auswirkt. Dieser steigt von $59,2^\circ$ auf $81,2^\circ$ an (mitte). Die anschließende Polymerisation ausgehend von der Oberfläche der funktionalisierten Wafer führte zu einer erneuten Hydrophobierung der Oberfläche. Werden die gepfropften Polystyrolketten ausgehend von dem Precursorsilan **13** unter den optimierten Reaktionsbedingungen generiert, ist die Waferoberfläche sogar so hydrophob, dass der Wassertropfen die Oberfläche kaum benetzt (rechts). Hier konnten auf verschiedenen Wafern Winkel zwischen 115° und 134° gemessen werden. Wurde die Polymerisation hingegen in dem in Abbildung 21 dargestellten Reaktionsgefäß durchgeführt, konnten diese Kontaktwinkel nicht erreicht werden. Die erzielten Kontaktwinkel Polystyrol-gepfropfter Wafer lagen in diesem Fall, unabhängig von dem Funktionalisierungsreagenz, weit unter den Kontaktwinkeln, die unter optimalen Reaktionsbedingungen erhalten wurden (Wafer **18** und **1**).

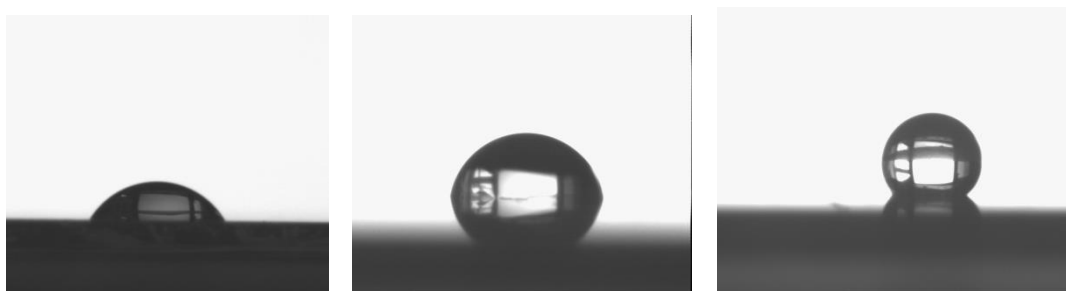


Abbildung 23: Abbildungen des Kontaktwinkels eines nur mit Piranha-Lösung behandelten Wafers (links), des funktionalisierten Wafers **21** (mitte) und des Polystyrol-gepfropften Wafers **22.2** (rechts). Eine Hydrophobierung der Waferoberfläche von links nach rechts ist deutlich sichtbar. Während der Wassertropfen links sehr stark die Oberfläche benetzt, perlt er auf der polymerisierten Oberfläche fast ab.

In AFM-Bildern kommt deutlich die Inhomogenität der Polymerschicht zum Vorschein. Während, wie in Abbildung 24 ersichtlich ist, die funktionalisierte Schicht von Wafer **24** in einem $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ Scan eine hohe Homogenität aufweist (links), sind bei gleicher Auflösung in der Polymerschicht von Wafer **23** große Unebenheiten sichtbar (mitte). Es sind Domänen zu erkennen, in denen es zur Ausbildung einer Polymerschicht kam. Allerdings erstreckt sich die Polymerschicht nicht durchgängig über den kompletten Wafer. Neben den Domänen mit gepfropften Polymerketten sind ebenso Stellen sichtbar, an denen kein Polymerwachstum stattgefunden hat. Die Stellen, an denen keine Polymerketten gewachsen sind, treten in unregelmäßigen Abständen auf und erstrecken sich teilweise über mehrere Hundert Nanometer. Somit liegt die Vermutung nahe, dass hier die Polymerisation durch Verunreinigungen, die durch die Oberfläche ins System gelangt sind, verhindert wurde. Die Aufnahme zeigt deutlich, dass sich unregelmäßige Erhöhungen von der Oberfläche abheben, dies ist noch mal in dem Bild rechts in einem $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ Scan verdeutlicht dargestellt.

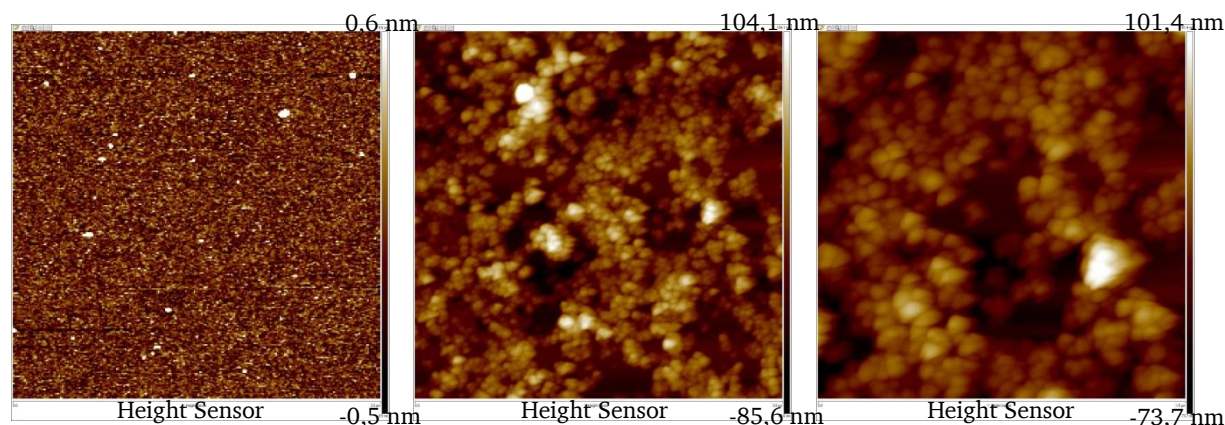


Abbildung 24: AFM-Aufnahmen des funktionalisierten Wafers **24** (links, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ Scan) sowie des Polystyrolgepfropften Wafers **23** ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$ Scan mitte und $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ Scan rechts). Trotz der hohen Homogenität der funktionalisierten Oberfläche weist die polymerisierte Oberfläche erhebliche Unebenheiten auf. Es sind Stellen von mehreren Hundert Nanometern erkennbar, an denen kein Polymerwachstum stattgefunden hat. Die Polymerisation wurde vermutlich durch protische Verunreinigungen im System verhindert.

Ebenso wie die polymerisierten Oberflächen von *ADVINCULA et al.*¹⁸ unterscheiden sich diese erheblich von gepfropften Oberflächen deren Polystyrolketten beispielsweise mit der freien radikalischen Polymerisation synthetisiert wurden.¹⁶ *RÜHE et al.* konnten in ihren Arbeiten nicht nur Schichtdicken von ungefähr 200 nm erzielen, sondern gleichzeitig ebene, homogene Schichten mit einer sehr geringen Rauigkeit. Dass auf Wafern, deren Polymerschicht mit der OiaP generiert worden war, an manchen Stellen keine Polymerketten gewachsen sind, kann durch die hohe Empfindlichkeit der anionischen Polymerisation begründet werden. Die hohe Empfindlichkeit der anionischen Polymerisation richtet sich in erster Linie gegen protische Gruppen. Diese brechen das Kettenwachstum der anionischen Polymerisation ab bzw. verhindern deren Start. Bedingt durch die Oberfläche gelangte eine Vielzahl an protischen Gruppen in das Reaktionssystem. Diese wurden zwar durch den Überschuss an *n*-BuLi deaktiviert. Es ist aber durchaus möglich, dass schon durch *n*-BuLi aktivierte Precursormoleküle durch sich auf der Waferoberfläche befindende Protonen wieder deaktiviert wurden. Diese Precursormoleküle können somit keine Polymerkette mehr starten und es kommt zur Ausbildung einer inhomogenen Polymerschicht. Zudem kam es auch während der Polymerisation zu Kettenabbrüchen. Würde das Monomer (2 mL Styrol) ausgehend von der funktionalisierten Oberfläche gleichmäßig und vollständig polymerisiert werden, würde eine Polymerschicht im Millimeterbereich auf der Waferoberfläche entstehen. Das bedeutet, dass es sich bei der hier durchgeführten OiaP nicht um eine lebende Polymerisation handelt.

Die tatsächliche Schichtdicke der Polymerschicht wurde schließlich per AFM mittels Querschnitte für Wafer **22.2** bestimmt. Die Querschnitte wurden durch Schnitte mit Hilfe eines Skalpell in den Polymerfilm eingebracht. Eine AFM-Abbildung wurde daraufhin an der Grenze zwischen angekratzter und unversehrter Polymerschicht aufgenommen (Abbildung 25). Aus den gemessenen Werten der Schichtdicke wurde anschließend ein Mittelwert generiert.

Aus diesen Messungen ergibt sich eine Schichtdicke der Polymerschicht gemessen an Luft (Abbildung 25, oben) von $L = 83 \text{ nm}$, was alle bisher mit der OiaP synthetisierten gepfropften Polystyrolketten bei weitem übersteigt. In Wasser (Abbildung 25, mitte), einem für Polystyrol schlechten Lösungsmittel, kollabieren die Polymerketten und die Schichtdicke sinkt leicht auf

$L = 76$ nm ab. In dem für Polystyrol guten Lösungsmittel Chloroform (Abbildung 25, unten) wurde eine Polymerschichtdicke von $L = 89$ nm erhalten.

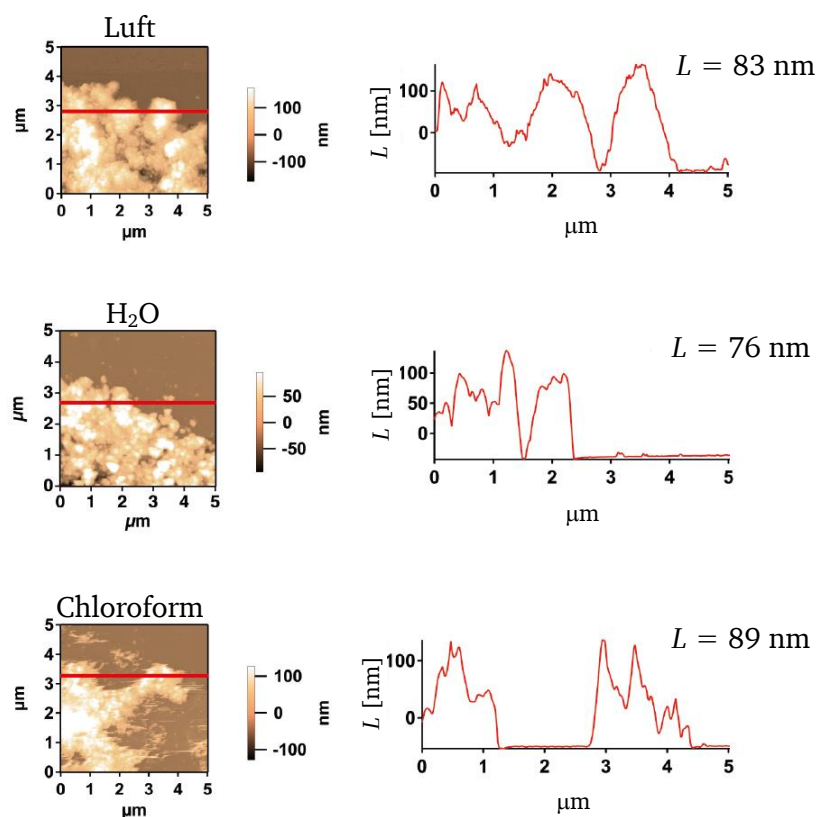


Abbildung 25: Bestimmung der Schichtdicke L des Polystyrol-gepfropften Wafers **22.2** mittels cross-section. Die Messungen wurden an Luft (oben), in Wasser (mitte) und in Chloroform (unten) durchgeführt. Die rote Linie gibt den Verlauf des Schnittes wieder. Links sind die AFM-Aufnahmen von Wafer **22.2** in dem entsprechenden Lösungsmittel abgebildet. Die Graphiken rechts zeigen die Höhenprofile der Polymerschicht in dem jeweiligen Lösungsmittel. Die hohen Werte der Schichtdicke wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da diese durch das zur Seite geschobene Polymer am Kratzer zustande gekommen waren.

4.3.2. Molekulargewicht M_n der gepfropften Polystyrolketten

Um das Molekulargewicht M_n gepfropfter Polymerketten zu bestimmen, wird häufig nicht nur von der Oberfläche weg polymerisiert, sondern gleichzeitig ein kleiner Anteil Polymer in Lösung synthetisiert. Dieser kann dann bezüglich seines Molekulargewichtes untersucht werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die gepfropften sowie die freien Polymerketten identische Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen. Bei kontrolliert radikalischen Polymerisationen beispielsweise, bei denen die Radikalkonzentration zur Kontrolle der Polymerisation gering gehalten wird, konnten übereinstimmende Molekulargewichte gefunden werden.¹⁶⁸ Dies ist nicht zuletzt auf die geringe Wachstumsgeschwindigkeit der kontrolliert radikalischen Polymerisation zurückzuführen, die im Fall der ATRP sogar durch die Zugabe von Cu^{II} -Komplexen zusätzlich reduziert wird.¹⁹

Die lebende anionische Polymerisation hingegen besitzt eine viel größere Geschwindigkeitskonstante des Wachstums. Innerhalb dieser Arbeit konnte allerdings festgestellt werden, dass es bei der anionischen Polymerisation ausgehend von planaren Oberflächen zu einer Verlang-

samung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt. Dazu wurde ein ca. $6 \times 4 \text{ cm}^2$ großer, mit dem Precursormolekül 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13** funktionalisierter Wafer in das Reaktionsgefäß in Abbildung 22 eingespannt. Ausgehend von den aktivierten Precursorfunktionalitäten wurden gepfropfte Polystyrolketten in einem *grafting-from*-Prozess auf der Waferoberfläche synthetisiert. Dabei wurde in zeitlichen Abständen von 2, 5, 7 und 23 Stunden der Wafer jeweils ein Stück aus der Polymerisationslösung gezogen. Auf dem Teilstück, das die Reaktionslösung verlassen hatte, wurde die Polymerisation daraufhin mangels Monomer unterbrochen, während sie auf dem unteren Teil fortgesetzt wurde. Nach 23 Stunden wurde die Polymerisation vollständig abgebrochen, der Wafer einer zwölfstündigen Soxhlett-Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel unterzogen und im Anschluss die Schichtdicke per Ellipsometrie bestimmt. Natürlich kam es auch hier wieder zu sehr inhomogenen Schichtdicken und somit zu großen Abweichungen der gemessenen Werte, auch innerhalb jedes Teilstücks des Wafers. In Abbildung 26 ist ein durchschnittlicher Wert der mit Ellipsometrie gemessenen Schichtdicken jedes Teilstücks des Wafers gegen die Zeit aufgetragen. Trotz aller Unebenheiten ist deutlich sichtbar, dass es noch nach 7 Stunden Reaktionszeit zu einer erheblichen Steigerung der Schichtdicke gegenüber der nach 5 Stunden gemessenen Schichtdicke kommt. Nach 23 Stunden ist keine Veränderung der Schichtdicke gegenüber den zuvor gemessenen 7 Stunden erkennbar, d. h. die Polymerisation ist spätestens nach 7 Stunden abgeschlossen.

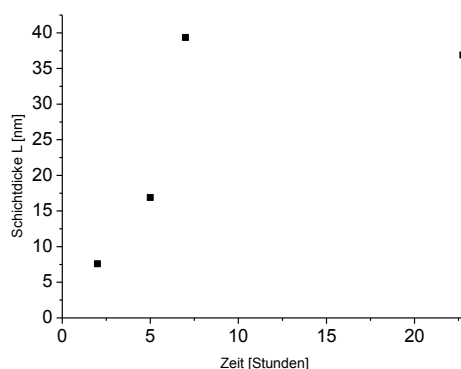


Abbildung 26: Auftragung der Schichtdicke L gegen die Polymerisationszeit eines Wafers, der zu bestimmten Zeiten stückchenweise aus der Reaktionslösung gezogen wurde. Die Schichtdicken L entsprechen Mittelwerten. Dennoch ist eine Steigerung der Schichtdicke L noch nach 7 Stunden gegenüber der zuvor gemessenen Schichtdicke L nach 5 Stunden deutlich erkennbar.

Ein derartiges Kettenwachstum nach einer Polymerisationszeit von 5 Stunden ist für eine freie anionische Polymerisation von Styrol in Cyclohexan nicht gegeben. Daher kann hier mit Sicherheit festgestellt werden, dass bei der OiaP ausgehend von flachen Substraten eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. Somit weisen freie, in Lösung polymerisierte Ketten nicht dieselbe Kettenlänge wie die gepfropften Polymerketten auf. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes anhand von freien, in Lösung gewachsenen Polymerketten kann damit, wie schon von WITTMER *et al.*¹³⁵ postuliert, für die OiaP ausgehend von flachen Substraten ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Molekulargewichtes gepfropfter Polymerketten wird durch deren Ablösung von der Oberfläche gegeben. PRUKER und RÜHE bauten in ihren

Initiatormolekülen spaltbare Gruppen ein, die eine Ablösung in einer chemischen Reaktion ermöglichen.⁷ Spaltbare Gruppen sind im Fall von Siliciumoberflächen nicht zwingend notwendig, da hier eine Spaltung von der Oberfläche auch durch die Behandlung mit wässriger Flusssäure hervorgerufen werden kann.^{163,164} Das Problem bei flachen Substraten besteht allerdings in der Größe der Oberfläche. Wie bereits beschrieben, konnte bei der OiaP ausgehend von Siliciumwafern kein Farbschimmer auf der Waferoberfläche festgestellt werden. Dies ist mit einer geringen Menge an aktiven Polymerketten gleichzusetzen. Selbst durch die Ablösung der Polymerketten von einem 6,5 x 1,5 cm² großen Wafer könnten nur Polymerketten mit einer Masse im µg Bereich gewonnen werden. Diese Menge erfüllt leider nicht die Voraussetzungen für eine Analyse des Molekulargewichtes mittels GPC. Daher ist es nicht möglich, das Molekulargewicht M_n der hier gepfropften Polystyrolketten mit einer direkten Analyse zu bestimmen.

Eine Alternative stellt der indirekte Weg über die Bestimmung des Polymerisationsgrades N dar, der im folgenden Kapitel unter Verwendung von AFM-Kraft-Abstands-Messungen für Wafer 1 und Wafer 22.2 beschrieben wird. Im Unterschied zu Wafer 22.2, dessen OiaP unter den optimierten Reaktionsbedingungen stattfand, wurde Wafer 1 mit dem Precursorsilan 12 funktionalisiert und die anschließende OiaP in dem Reaktionsgefäß in Abbildung 21 durchgeführt.

4.3.3. AFM-Kraft-Abstands-Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes M_n und der Pfropfdichte σ der gepfropften Polystyrolketten auf Siliciumwafern

Das AFM kann nicht nur als ein bildgebendes Instrument eingesetzt werden, sondern wie im Folgenden beschrieben ebenfalls zur Detektion molekularer Wechselwirkungen mit einer Auflösung im Pikonewton-Bereich.¹⁶⁹ Dies ermöglicht eine Einschätzung des „Molekulargewichtes“ M_n und der Pfropfdichte σ über den Polymerisationsgrad N , welcher durch die Kombination des bildgebenden Verfahrens und der Kraft-Abstands-Messung des AFM-Gerätes erhalten wird.

Aufbauend auf den Arbeiten von YAMAMOTO *et al.*^{28,170} konnte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Balzer und Herrn Prof. Hugel von der TU München eine Einschätzung der Pfropfdichte σ der gepfropften Polymerketten vorgenommen werden.

Zur Messung der Kraft-Abstands-Kurven wurde zunächst die AFM-Blattfederspitze präpariert. Im Unterschied zu den Arbeiten von YAMAMOTO *et al.* wurde hier nicht mit einem einzelnen Silikapartikel an der Blattfederspitze gearbeitet,^{28,170} sondern die Blattfederspitze mit einem einzelnen Poly(Styrol-*b*-Propylensulfid) (PS-PPS) Molekül präpariert (siehe Kapitel 6.5). Mit Hilfe der Kraft-Abstands-Messungen wurde die Komprimierungsdicke L' bestimmt. Diese beschreibt den Abstand, um den ein in Lösungsmittel gequollener Polymerfilm komprimiert werden kann (Abbildung 27). Dazu wurde die präparierte Blattfederspitze auf den gequollenen Polymerfilm gedrückt und die repulsiven Kräfte gemessen, die durch die sterischen Beeinflussungen hervorgerufen werden. Es wird solange auf den Polymerfilm gedrückt, bis dieser nicht weiter komprimiert werden kann ($z = 0$). Die Komprimierungsdicke L' beschreibt somit den Abstand des nicht weiter komprimierbaren Polymerfilms bis zu dem Punkt, an dem die Kraft der Hinfahrkurve von der Nullposition abweicht, d. h. gerade noch repulsive Kräfte gemessen werden können.

Abbildung 27 zeigt typische Kraft-Abstands-Kurven des Polystyrol-gepfropften Siliciumwafers 1 in Chloroform. Die Komprimierungsdicke L' wurde für jede Kurve einzeln bestimmt und mit einem schwarzen Balken markiert. Die unterschiedlichen Werte der Komprimierungsdicke L' sind eine Folge der Inhomogenität der Waferoberfläche. Der Mittelwert für die Komprimierungsdicke L' wurde jeweils aus mehr als 100 Kurven bestimmt. Für Wafer 1 in Chloroform beträgt er $L' = 26$ nm.

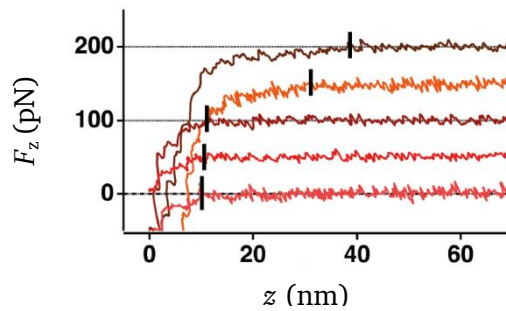


Abbildung 27: Auftragung der Kraft F_z in Abhängigkeit des Abstandes z für den gepfropften Wafer 1 in Chloroform.¹⁶⁹ Die Komprimierungsdicke L' kann hier für jede einzelne Kurve bestimmt werden und ist jeweils mit einem schwarzen Balken markiert.

Der Abstand des nicht weiter komprimierbaren Polymerfilms zur Substratoberfläche wird als „Offset Distanz“ L_0 beschrieben. Dieser Abstand wurde anhand von Querschnitten bestimmt. Dazu wurde ein Schnitt in den Film gemacht und die komprimierte Filmdicke an der Grenze zwischen einer angekratzten und einer nicht angekratzten Stelle mit einer gewöhnlichen AFM-Spitze (unbehandelt) abgebildet.

Sowohl die Komprimierungsdicke L' als auch die „Offset Distanz“ L_0 wurden für die Polystyrol-gepfropften Wafer 1 und 22.2 in Wasser und Chloroform bestimmt (Tabelle 12).

Tabelle 12: Gemessene Werte für die „Offset Distanz“ L_0 und die Komprimierungsdicke L' der in Wasser und Chloroform vermessenen Siliciumwafer 1 und 22.2.

Wafer	L_0 in H ₂ O (nm)	L_0 in CH ₃ Cl (nm)	L' in H ₂ O (nm)	L' in CH ₃ Cl (nm)
1	14	19	0	26
22.2	76	89	0	60

Aus den gemessenen Werten lässt sich nun die vollständige Ausdehnung eines in Lösungsmittel gequollenen Polymerfilms berechnen (Gleichung 9). Diese Ausdehnung wird durch die Gleichgewichtsschichtdicke L_e beschrieben.

$$L_e = L' + L_0 \quad (9)$$

Die Gleichgewichtsschichtdicke L_e konnte zu $L_e = 14$ nm in Wasser und $L_e = 45$ nm in Chloroform für Wafer **1** bestimmt werden. Für Wafer **22.2** ergaben sich die Werte $L_e = 76$ nm in Wasser und $L_e = 149$ nm in Chloroform für die Gleichgewichtsschichtdicke L_e .

Mit Hilfe der Gleichgewichtsschichtdicken L_e konnte der Polymerisationsgrad N der gepfropften Polymerketten grob abgeschätzt werden. Hierzu wurde auf die Arbeiten von *JORDAN et al.* zurückgegriffen.¹¹⁸ Die Berechnung des Polymerisationsgrades erfolgt hierbei über das unterschiedliche Quellverhalten der Polymerketten in Wasser und Chloroform (Gleichung 10).

$$N = 10,74 \frac{(L_{e,Chloroform})^{3/2}}{(L_{e,Wasser})^{1/2} \text{ nm}} \quad (10)$$

Für Wafer **1** konnte ein Polymerisationsgrad $N = 867$ und für Wafer **22.2** ein Polymerisationsgrad $N = 2241$ der gepfropften Polymerketten abgeschätzt werden. Aus diesen geschätzten Polymerisationsgraden N wiederum lässt sich nach *JORDAN et al.*¹¹⁸ eine Einschätzung der Pfropfdichte σ vornehmen. In einem guten Lösungsmittel kann die Pfropfdichte σ über die Gleichgewichtsschichtdicke L_e und den Polymerisationsgrad N berechnet werden (Gleichung 11).

$$L_e = (12/\pi)^{1/3} N \sigma^{1/3} (\omega/\nu)^{1/3} \quad (11)$$

In Gleichung 11 beschreibt der Wechselwirkungsparameter ω die weitreichenden Wechselwirkungen zwischen den gepfropften Kettensegmenten untereinander sowie den gepfropften Kettensegmenten und den Lösungsmittelmolekülen. Das ausgeschlossene Volumen ω besitzt einen ungefähren Wert von $\omega = (2 \text{ \AA})^3$. Der Parameter ν ist über die Kuhnlänge $a = 6,7 \text{ \AA}$ für eine Styrolmonomereinheit als $\nu = (a^2/3)^{-1}$ definiert.

Für Wafer **1** ergibt sich somit eine Pfropfdichte von $\sigma = 0,03$ Ketten/nm² der oberflächlich verankerten Polymerketten. Die Polystyrolketten auf Wafer **22.2** besitzen mit $\sigma = 0,06$ Ketten/nm² eine doppelt so große Pfropfdichte.

Daneben lassen sich mit Hilfe von Gleichung 12 aus dem Polymerisationsgrad N und der molaren Masse der Monomereinheit des Styrols ($M = 104,15$ g/mol) die Molekulargewichte M_n der gepfropften Polystyrolketten berechnen.

$$M_n = N \times M \quad (12)$$

Die Polymerketten auf Wafer **22.2** weisen mit $M_n = 233$ kDa ein weitaus höheres Molekulargewicht M_n auf als die Ketten auf Wafer **1** mit $M_n = 90$ kDa.

An den Ergebnissen der Pfropfdichte σ und dem Molekulargewicht M_n beider Wafer ist deutlich der Erfolg der synthetischen Optimierung sichtbar. Die Pfropfdichte σ als auch das Molekulargewicht M_n der verankerten Ketten auf Wafer **22.2** übersteigen deutlich die auf Wafer **1** erzielten Werte. Auf Wafer **22.2** konnte die Pfropfdichte σ gegenüber Wafer **1** um 100% gesteigert werden. Das Molekulargewicht M_n der Polymerketten auf Wafer **22.2** beträgt sogar das 2,5fache gegenüber den Ketten auf Wafer **1**.

Die Konformation der Polymerketten auf beiden Wafern kann über den Vergleich der Gleichgewichtsschichtdicken L_e gegenüber der Ausdehnung einer freien Polymerkette desselben Molekulargewichtes M_n bestimmt werden. Der Gyrationsradius R_g einer freien Polymerkette in einem guten Lösungsmittel lässt sich nach Gleichung 13 über das Molekulargewicht M_n beschreiben.¹⁷¹

$$R_g = 0,0125M_n^{0,595} \text{ (nm)} \quad (13)$$

Der errechnete Gyrationsradius R_g für eine freie Polymerkette mit dem Molekulargewicht $M_n = 90$ kDa (Wafer **1**) beträgt $R_g = 11$ nm. Für das Molekulargewicht $M_n = 233$ kDa (Wafer **22.2**) ergibt sich ein Gyrationsradius $R_g = 20$ nm. Die zweifachen Gyrationsradien ($2 R_g$) weisen somit einen deutlich niedrigeren Wert als die mittels AFM in dem guten Lösungsmittel Chloroform bestimmten Gleichgewichtsschichtdicken L_e der Polymerschichten auf beiden Wafern auf. Auf Wafer **1** wurde eine Gleichgewichtsschichtdicke $L_e = 45$ nm bestimmt. Eine freie Polymerkette desselben Molekulargewichtes M_n besitzt eine Ausdehnung von 22 nm. Die Gleichgewichtsschichtdicke L_e der Polymerschicht auf Wafer **22.2** wurde zu $L_e = 149$ nm bestimmt. Eine freie Polymerkette desselben Molekulargewichtes M_n hat eine Ausdehnung von 40 nm. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Polymerketten auf beiden Wafern eine gestreckte Konformation einnehmen und als *Polymerbürsten* vorliegen.

4.3.4. Desorptionsmechanismen einzelner Makromoleküle von Polystyrol-gepfropften Siliciumwafern

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Balzer und Herrn Prof. Hugel von der TU München das Desorptionsverhalten einzelner Makromoleküle von der Oberfläche eines Polystyrol-gepfropften Siliciumwafers untersucht. Hierzu wurde ein einzelnes Polymer kovalent an die AFM-Blattfederspitze gebunden (siehe Kapitel 6.5). Als kovalent gebundene Makromoleküle wurden das hydrophobe Polymer Poly(Styrol-*b*-Propylen-sulfid) (PS-PPS) sowie das hydrophile Polymer Poly-L-lysin Hydrobromid (PLL) verwendet. Dieses einzelne, kovalent an die AFM-Blattfederspitze gebundene Polymer wurde mit Hilfe der Blattfederspitze auf den gepfropften Polymerfilm gepresst. Nach einer variablen Verweilzeit wurde die AFM-Blattfederspitze langsam vertikal von der Oberfläche weg bewegt. Das kovalent an die Blattfederspitze gebundene Polymer wurde somit sukzessiv von der Oberfläche desorbiert. Während dieses Prozesses wurde die Kraft in Abhängigkeit des Abstandes aufgezeichnet. Diese Kraft-Abstands-Messungen wurden auf den bekannten Wafern **1** und **22.2** durchgeführt. Kovalent auf die Oberfläche gebundene Polymere werden für Kraft-Abstands-Messungen präferiert. Im Gegensatz zu physisorbierten Polymerketten muss hier nicht so leicht mit einer

Ablösung der Ketten von der Oberfläche gerechnet werden. Dies ermöglicht zudem die Verwendung verschiedenster Lösungsmittel. Innerhalb dieser Untersuchungen wurden die Lösungsmittel Wasser und Chloroform verwendet.

Die aufgezeichneten Kraft-Abstands-Kurven spiegeln den Mechanismus der Desorption der einzelnen Polymerkette von dem Polymerfilm wider. Hier wird zwischen verschiedenen Typen unterschieden. Die Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1 sind durch ein Plateau konstanter Kraft F_{Plateau} gekennzeichnet. Sobald sich das Polymer vollständig von dem Polymerfilm löst, fällt die Kraft augenblicklich auf null. Dieser Prozess ereignet sich bei Gleichgewichtsbedingungen und ist charakteristisch für eine sehr hohe Mobilität des einzelnen Polymers auf dem Polymerfilm.¹⁷² Das bedeutet, dass bei Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1 die Polymer-Polymer-Haftung im beobachteten Geschwindigkeitsbereich so gering ist, dass sie nicht detektiert werden kann.¹⁷³ Im Gegensatz dazu treten Kraft-Abstands-Kurven des Typs 3 nicht unter Gleichgewichtsbedingungen auf, sondern zeigen Streckungen und Abreißvorkommnisse des einzelnen Polymers. Sie ähneln damit Kraft-Abstands-Kurven für das Brechen einzelner kovalenter Bindungen¹⁷⁴ oder der Entfaltung sekundärer Strukturen.^{175,176} Neben den Kraft-Abstands-Kurven der Typen 1 und 3 existieren außerdem die komplexen Kurven des Typs 2, die sowohl Typ 1 als auch Typ 3 beinhalten.¹⁶⁹

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Desorptionsexperimente eines einzelnen, kovalent an die Blattfederspitze gebundenen Polymers von den Polymerfilmen von Wafer 1 und Wafer 22.2 dargestellt. Wie aus Abbildung 28 hervorgeht, zeigen die Desorptionsexperimente mit den kovalent gebundenen Polymeren PS-PPS und PLL ähnliche Ergebnisse. Der Desorptionsmechanismus ist daher unabhängig von der Hydrophobizität des einzelnen, an die AFM-Blattfederspitze kovalent gebundenen Polymers.

In Wasser treten bei beiden Wafern Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1 auf. Dabei liegt das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} bei Wafer 22.2 mit 70-80 pN höher als bei Wafer 1 mit 50-60 pN. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Messungen der Kontaktwinkel beider Wafer. Wafer 22.2 weist mit 134° im Vergleich zu den gemessenen 101° bei Wafer 1 einen höheren Kontaktwinkel und somit eine niedrigere Oberflächenspannung mit Wasser auf. Mit abnehmender Oberflächenspannung mit Wasser steigt das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} . Daneben besitzt Wafer 22.2 auch eine höhere Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1.

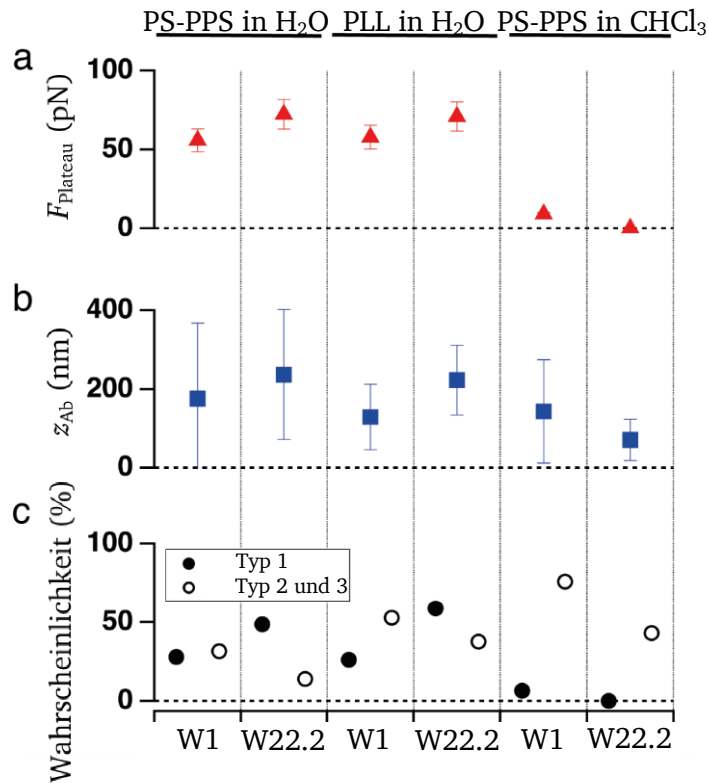


Abbildung 28: Desorptionsverhalten des kovalent gebundenen Polymers vom Polymerfilm des Wafer 1 (W1) und des Wafer 22.2 (W22.2).¹⁶⁹ Die Verweilzeit auf dem Polymerfilm beträgt 1 Sekunde und die Ziehgeschwindigkeit $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Es sind jeweils für Wafer 1 und 22.2 das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} (a), die Ablösungslänge z_{Ab} (b) und die Wahrscheinlichkeit des Typs 1 und der Typen 2 und 3 (c) mit PLL in Wasser und PS-PPS in Wasser und Chloroform dargestellt. Für das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} ist der relative Fehler angegeben. Die absoluten Fehler liegen bei 10%, hervorgerufen durch die Unsicherheit der Kalibration der Cantilever Kraftkonstanten.¹⁷⁷ Für die Ablösungslänge z_{Ab} sind die Fehler entsprechend der Standardabweichung angegeben.

Neben den Kurven des Typs 1 treten in Wasser bei beiden Wafern auch Kraft-Abstands-Kurven des Typs 3 auf. Elektrostatische Wechselwirkungen können das Auftreten von Kraft-Abstands-Kurven des Typs 3 nicht erklären, da keine Ladungen vorhanden sind. Ebenso kann ein Bruch kovalenter Bindungen ausgeschlossen werden, da wie in Abbildung 29 ersichtlich, die Peaks der Kraft-Abstands-Kurven unter 1 nN liegen, was weit von der Kraft entfernt liegt, die beispielsweise zum Bruch kovalenter C-C-Bindungen benötigt wird.^{174,178}

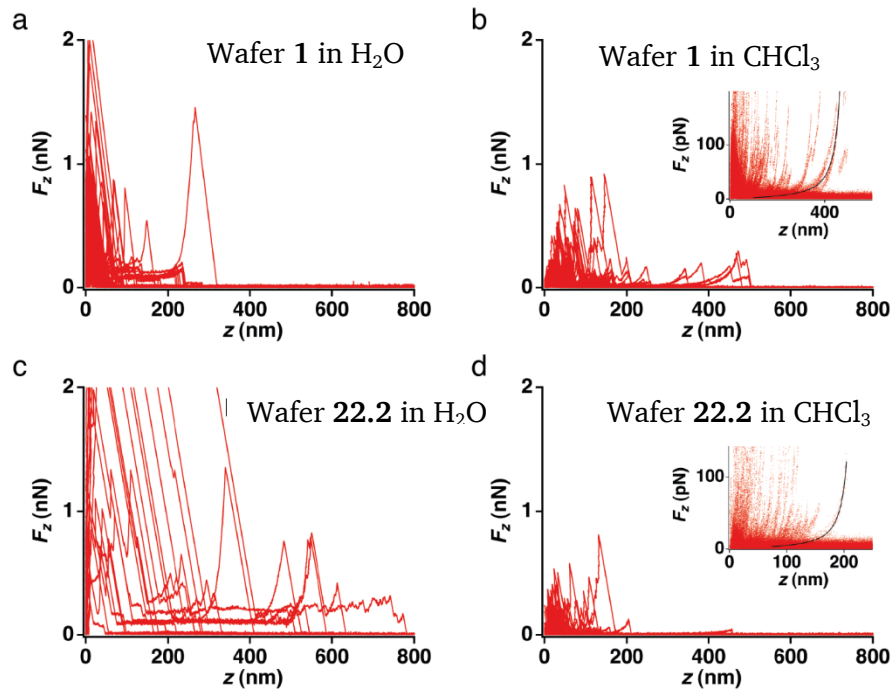


Abbildung 29: Überlagerung von ungefähr 100 Kraft-Abstands-Messungen der Typen 2 und 3 in Abhängigkeit des Lösungsmittels.¹⁶⁹ PS auf (a) Wafer 1 in Wasser, (b) Wafer 1 in Chloroform, (c) Wafer 22.2 in Wasser und (d) Wafer 22.2 in Chloroform. Die Vergrößerungen zeigen Fits für ausgewählte Kurven.

Auch wenn die Kraft nicht ausreicht, kovalente Bindungen zu brechen, wurde eine erhebliche Arbeit E_{des} aufgewandt, das einzelne Polymer von dem Polymerfilm zu lösen. Die benötigte Arbeit E_{des} wird durch die Fläche unter der Kraft-Abstands-Kurve beschrieben. Sie beträgt ungefähr $10^3 k_B T$. Das liefert den Beweis für starke Wechselwirkungen zwischen dem einzelnen Polymer und dem Polymerfilm. Diese starken Wechselwirkungen sind auf Verschlaufungen des einzelnen Polymers mit dem Polymerfilm zurückzuführen. Das einzelne Polymer liegt somit nicht nur auf der Oberfläche des Polymerfilms auf (Typ 1), sondern kann auch in den Polymerfilm eindringen und Verschlaufungen mit den gepropften Polymerketten hervorrufen. Diese Verschlaufungen sorgen dafür, dass sich beim Loslösen des einzelnen Polymers vom Polymerfilm ab einem bestimmten Punkt die benachbarten Polymerketten verformern müssen, damit das einzelne Polymer von dem Polymerfilm desorbieren kann (Abbildung 29 a, c). Die Relaxationszeit ist hier viel langsamer als die Zeitskala des Experiments. Eine Variation der Kraft beim Eindruck sowie der Verweilzeit des einzelnen Polymers zeigten keine Veränderung der Desorptionsenergie E_{des} und des Plateaus der Desorptionskraft F_{plateau} . Selbst bei geringen Kräften des Eindrucks und kurzen Kontaktzeiten konnte ein Eindringen des einzelnen Polymers in den Polymerfilm beobachtet werden. Gleichzeitig bedeutet dies, dass auch bei langen Verweilzeiten und stärkeren Kräften beim Eindruck das einzelne Polymer nur bis zu einer bestimmten Tiefe in den Polymerfilm eindringt. Diese Erkenntnisse lassen die Vermutung aufkommen, dass der Polymerfilm über eine eher fluiddynamische Grenzschicht mit einem eher glasartigen Zustand unterhalb der Grenzschicht verfügen könnte, da ansonsten dieses Verhalten unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g schwer zu erklären ist.

Die Theorie der Verschlaufungen wird von der Tatsache unterstützt, dass in dem guten Lösungsmittel Chloroform die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Kurven der Typen 2

und 3 gegenüber dem schlechten Lösungsmittel Wasser erhöht ist (Abbildung 28). In dem schlechten Lösungsmittel Wasser liegen die Polymerketten kollabiert vor. So wird ein Eindringen zwischen die Polymerketten erschwert und es kommt nur zu wenigen Verschlaufungen, wohingegen sich die Polymerketten in dem guten Lösungsmittel Chloroform strecken. Somit kann das einzelne Polymer gut zwischen die gepfropften Polymerketten dringen (Abbildung 30). Ferner sind durch die gestreckte Konformation mehr Kettenenden für das einzelne Polymer frei zugänglich und es kann zu mehr Verschlaufungen kommen. In Chloroform geht die Wahrscheinlichkeit für Kurven des Typs 1 für Wafer 1 gegen Null und bei Wafer 22.2 treten gar keine Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1 auf (Abbildung 28). Auch das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} liegt bei Wafer 1 in Chloroform mit 10 pN deutlich niedriger als in Wasser.

Die Ablösungslänge z_{Abl} war in allen Versuchen um die 200 nm und weist unabhängig vom Lösungsmittel eine große Verteilung auf. Auffällig ist, dass sie deutlich kürzer ausfällt als bei Vergleichsexperimenten mit hydrophoben Oberflächen wie PTFE,¹⁷⁹⁻¹⁸¹ was zu der Annahme führt, dass nur Teilabschnitte des einzelnen Polymers mit dem kovalent gebundenen Polymerfilm in Wechselwirkung treten. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das einzelne Polymer in einer geknäulten Konformation von der AFM-Blattfederspitze in den Polymerfilm gedrückt wird. Ein Teil des einzelnen Polymers dringt in den Polymerfilm ein und bildet Verschlaufungen mit den kovalent gebundenen Polymerketten, während das Ende des Polymers möglicherweise geknäult auf der Oberfläche des Polymerfilms liegt (Abbildung 30). Beim Zurückziehen der AFM-Blattfederspitze wird der Teil des einzelnen Polymers, der in den Polymerfilm eingedrungen ist und Verschlaufungen bildet, langsam aus dem Polymerfilm gezogen, was zu Kraft-Abstands-Kurven des Typs 3 führt. Sobald dieser Vorgang abgeschlossen ist, löst sich das auf der Oberfläche geknäult vorliegende Kettenende des Polymers auf einmal, da hier keine Verschlaufungen vorliegen. Die große Verteilung der Ablösungslänge z_{Abl} resultiert dabei aus der geknäulten Konformation des einzelnen Polymers sowie der Inhomogenität des Polymerfilms.

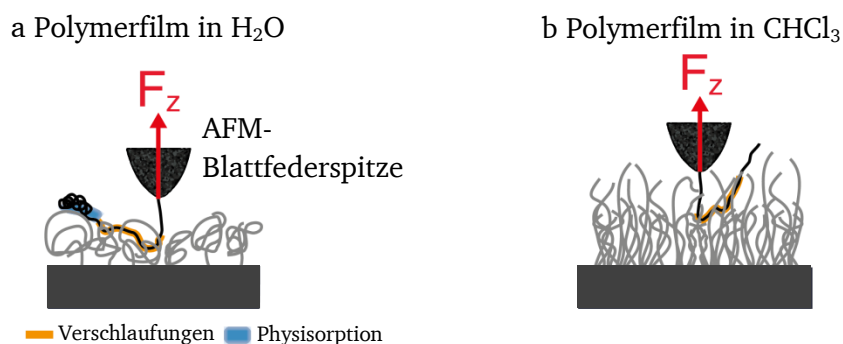


Abbildung 30: Desorptionsmechanismen eines einzelnen Polymers, das mit Hilfe einer AFM-Blattfederspitze auf eine Polystyrol-gepfropfte Silicioberfläche gedrückt wird.¹⁶⁹ Das einzelne Polymer verschlaft mit den gepfropften Polymerketten, so dass bei der Desorption eine erhebliche Kraft aufgewendet werden muss. Ist der Polymerfilm von dem schlechten Lösungsmittel Wasser umgeben (a), so liegen die gepfropften Polymerketten kollabiert vor. Ein Eindringen des einzelnen Polymers wird gegenüber den in Chloroform gestreckt vorliegenden Polymerketten (b) erschwert. In dem Lösungsmittel Wasser liegt ein Teil des einzelnen Polymers oben auf dem Polymerfilm auf. Dieser führt zu Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1. In Chloroform hingegen treten diese sehr selten bis gar nicht auf.

4.3.5. Fazit der Synthese und Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer

Die in dieser Arbeit erfolgten Synthesen Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer mit Hilfe der OiaP können als großer Erfolg gewertet werden. Es gelang nicht nur die Optimierung der Reaktionsbedingungen, so dass im Vergleich zu früheren Arbeiten unter Verwendung einer Glove Box auf aufwendige Apparaturen^{18,43,133} verzichtet werden konnte, sondern auch eine Steigerung der Schichtdicke L um 250%. Es wurden Polymerbürsten mit einer Pfropfdichte σ von 0,06 Ketten/nm² und einem Molekulargewicht $M_n = 233$ kDa synthetisiert.

Ausgangspunkt dieses Erfolges war der Einsatz des Precursormoleküls 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE **13**, mit dessen Hilfe eine homogene Precursorschicht auf der Oberfläche des Siliciumwafers erzeugt werden konnte. Zur Aktivierung der Precursorfunktionalitäten sowie zur späteren OiaP wurde die in Abbildung 22 dargestellte Apparatur genutzt. Mit Hilfe dieser Apparatur gelang es, im Aktivierungsschritt durch einen Überschuss an n -BuLi nicht nur die Precursorfunktionalitäten zu aktivieren, sondern gleichzeitig vorhandene protische Verunreinigungen zu deaktivieren. Um überschüssiges n -BuLi zu entfernen, wurden die aktivierten Wafer sorgfältig mit Cyclohexan abgespült und in ein zweites Reaktionsgefäß zur Polymerisation gegeben. Sowohl im Aktivierungs- als auch im nachfolgenden Polymerisationsschritt konnte keine Färbung der Waferoberflächen beobachtet werden. Dies ließ auf eine geringe Konzentration an lebenden Spezies schließen.

Die erfolgreiche Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation ausgehend von funktionalisierten Siliciumwafern konnte gut anhand von Messungen des Kontaktwinkels beobachtet werden. Durch die Polymerisation fand eine enorme Hydrophobierung der Oberfläche statt. Der Kontaktwinkel der mit Polymer beschichteten Wafer stieg bis auf 134,0°, wohingegen die unbehandelten Wafer einen Wert von 59,2° zeigten. Teilweise war die polymerbeschichtete Oberfläche sogar so hydrophob, dass der Wassertropfen nicht auf der Oberfläche haften wollte. Mit Hilfe von AFM-Bildern konnten Schichtdickenschwankungen der Polystyrol-gepfropften Oberflächen visualisiert werden. Hier konnten neben Domänen mit einer ausgeprägten Polymerschicht auch Stellen ausgemacht werden, an denen es zu keinem Polymerwachstum kam. Dies steht im Kontrast zu den homogenen Polystyrol-beschichteten Oberflächen, die beispielsweise mit der freien radikalischen Polymerisation erzielt wurden.¹⁶ Die Bestimmung der Polymerschichtdicke erfolgte per AFM mittels Querschnitte. Als großer Erfolg muss hier die Steigerung der Schichtdicke L an Luft von bisher maximal 24 nm¹³¹ auf 83 nm genannt werden.

Eine Einschätzung des Molekulargewichtes M_n sowie der Pfropfdichte σ der verankerten Polymerketten konnte mit Hilfe der Gleichgewichtsschichtdicke L_e vorgenommen werden. Die Gleichgewichtsschichtdicke L_e setzt sich dabei aus der Komprimierungsschichtdicke L' , die mittels AFM-Kraft-Abstands-Messungen ermittelt wurde, und der „Offset Distanz“ L_0 , die durch Querschnitte gewonnen wurde, zusammen. Für die gepfropften Polymerketten auf Wafer **22.2** konnte so eine Pfropfdichte von $\sigma = 0,06$ Ketten/nm² und ein Molekulargewicht von $M_n = 233$ kDa abgeschätzt werden. Die Konformation der gepfropften Polymerketten auf der Waferoberfläche wurde über den Vergleich der Gleichgewichtsschichtdicke L_e gegenüber der Ausdehnung einer freien Polymerkette in einem guten Lösungsmittel bestimmt. Der zweifache Gyrationsradius $2 R_g$ für eine Polymerkette mit dem Molekulargewicht $M_n = 233$ kDa beträgt 40 nm, wohingegen die Gleichgewichtsschichtdicke L_e von Wafer **22.2** in Chloroform 149 nm beträgt. Der zweifache Gyrationsradius $2 R_g$ weist somit einen deutlich niedrigeren Wert als die mittels AFM in dem guten Lösungsmittel Chloroform bestimmte Gleichgewichts-

schichtdicke L_e der Polymerschicht auf. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Polymerketten auf Wafer **22.2** eine gestreckte Konformation einnehmen und als *Polymerbürsten* vorliegen.

Dennoch musste festgestellt werden, dass es während der Polymerisation oberflächenbedingt zu Abbruchreaktionen kam. Dies kann gut anhand der Schichtdicke L der gepfropften Wafer belegt werden. Bei einem $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ großen Wafer und einer Monomermenge von 2 mL Styrol müsste bei vollständigem Monomerverbrauch eine Schichtdicke im Millimeterbereich erzielt werden. Zudem konnten lange Reaktionszeiten bis hin zu 7 Stunden beobachtet werden, d. h. bei der OiaP ausgehend von flachen Substraten tritt eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes der gepfropften Ketten anhand von freien, in Lösung gewachsenen Polymerketten kann damit für die OiaP ausgehend von flachen Substraten ausgeschlossen werden.

Des Weiteren konnte mit Hilfe von Kraft-Abstands-Kurven das Desorptionsverhalten einzelner Polymere von dem gepfropften Polymerfilm beobachtet werden. Dazu wurde ein einzelnes, kovalent an die AFM-Blattfederspitze gebundene Polymer in den Polymerfilm gepresst. Nach einer definierten Verweilzeit wurde die AFM-Blattfederspitze vertikal von der Oberfläche weg bewegt und somit das kovalent an die AFM-Blattfederspitze gebundene Makromolekül sukzessiv von der Oberfläche desorbiert. Es konnte festgestellt werden, dass der Desorptionsmechanismus unabhängig von der Hydrophobizität des einzelnen, kovalent an die Blattfederspitze gebundenen Polymers ist. Neben den erwarteten Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1, die eine Gleichgewichtsdesorption beschreiben, treten in dem polaren Lösungsmittel Wasser auch Kurven des Typs 3 auf. Diese implizieren Streckungen und Abreißvorkommnisse, welche auf Verschlaufungen zwischen dem Polymerfilm und dem einzelnen, kovalent an die Blattfederspitze gebundenen Polymer zurückzuführen sind. Dieser Mechanismus tritt verstärkt in dem guten Lösungsmittel Chloroform auf. Hier liegen die Polymerketten im Gegensatz zu den kollabierten Ketten im schlechten Lösungsmittel Wasser gestreckt vor, so wird das Eindringen des einzelnen Polymers in den Polymerfilm erleichtert und es kommt zu mehr Verschlaufungen.

4.4. Silikapartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Polystyrolketten mittels OiaP ausgehend von Silikananopartikeln synthetisiert. Silikananopartikel weisen im Vergleich zu Siliciumwafern ein vergrößertes Oberfläche-zu-Volumenverhältnis auf. Dies bietet die Möglichkeit, die gefropften Polymerketten von der Oberfläche zu lösen und zu analysieren.

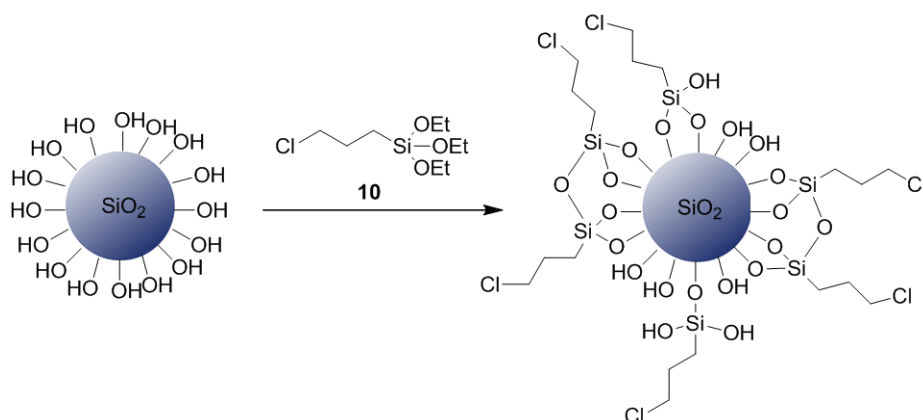
Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP ausgehend von Silikapartikeln beschäftigten sich ausschließlich mit der pyrogenen Kieselsäure Aerosil A200.^{43,128} In dieser Arbeit hingegen wurden erstmals Polystyrol-gefropfte Polymerketten ausgehend von der Oberfläche kolloidaler Silikapartikel aus dem Stöber-Prozess mittels OiaP generiert. Eine große Herausforderung dieser Synthese stellten dabei die im Stöber-Prozess verwendeten Lösungsmittel dar. Im Stöber-Prozess werden die Silikapartikel in einer ethanolischen Lösung mit einem Zusatz an Wasser und Ammoniak zur Einstellung der Partikelgröße hergestellt.⁵⁹ Beide Lösungsmittel haben protische Gruppen, die eine anionische Polymerisation sofort abbrechen. Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, trotz aller Widrigkeiten eine Möglichkeit zu finden, in einem *grafting-from*-Prozess gefropfte Polystyrolketten mit Hilfe der anionischen Polymerisation auf der Oberfläche dieser kolloidalen Partikel zu verankern. Eine Trocknung der Partikel, um die störenden Lösungsmittel zu entfernen, stellte dabei keine Alternative dar. Silikapartikel aus dem Stöber-Prozess weisen eine Vielzahl an oberflächlich gebundenen Silanolgruppen auf. In einem Trocknungsprozess können Kondensationsreaktionen oberflächlich gebundener Silanolgruppen unterschiedlicher Partikel stattfinden. Somit aggregieren die Partikel. Diese Aggregation ist unumgänglich und verläuft irreversibel. Aggregierte Partikel wiederum verbergen in physikalischen Analysemethoden wichtige Informationen. Eine vollständige Auswertung der Daten wird somit unmöglich.⁷¹ Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese wurden die gefropften Polymerketten zur Analyse der Molekulargewichte mittels GPC von der Partikeloberfläche gelöst. Dies wurde durch die Umsetzung der Silikapartikel mittels Flusssäure (Schema 17) erreicht. Daneben wurden ebenfalls die Molekulargewichte der frei in Lösung gewachsenen Polystyrolketten mittels GPC bestimmt. Des Weiteren wurde mit Hilfe von TGA-Messungen der Gewichtsanteil an Polymer auf der Oberfläche ermittelt. Somit konnte die Pfropfdichte σ bestimmt werden. Diese Ergebnisse wurden zusätzlich mit den Methoden der DLS, SAXS und SANS überprüft. Ferner wurde in SANS-Messungen die Konformation der gefropften Polystyrolketten in einer Polystyrolmatrix untersucht.

4.4.1. Synthese Polystyrol-gefropfter Silikapartikel unter Verwendung des Precursormoleküls (3-Chlorpropyl)triethoxysilan

In dieser Arbeit wurden Silikananopartikel aus dem Stöber-Prozess mit einem Durchmesser von 50 und 90 nm verwendet. Die Silikapartikel wurden von der Firma Merck zur Verfügung gestellt.

Um eine OiaP ausgehend von der Oberfläche von Silikananopartikeln aus dem Stöber-Prozess zu ermöglichen, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen müssen Initiatormoleküle auf der Oberfläche immobilisiert werden, die eine anionische Polymerisation ausgehend von der Oberfläche ermöglichen. Zum anderen müssen die Partikel in ein für die anionische Polymerisation geeignetes Lösungsmittel überführt werden. Für die anionische Polymerisation von Styrol eignet sich besonders gut Cyclohexan als Lösungsmittel. Die Partikel müssen somit eine stabile Dispersion in Cyclohexan bilden. Um dies zu erreichen, muss das Funktionalisie-

rungsreagenz gezielt auf das Lösungsmittel Cyclohexan abgestimmt werden. In dieser Arbeit wurde das Funktionalisierungsreagenz (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** verwendet. Aufgrund der Propylkette sollte mit diesem Funktionalisierungsreagenz eine Stabilisierung der Oberflächen-funktionalisierten Partikel in Cyclohexan erreicht werden. Das Funktionalisierungsreagenz **10** besitzt, wie die für die Funktionalisierung der Waferoberflächen verwendeten Silane **12** und **13**, keine direkte Initiatorfunktion, die eine anionische Polymerisation starten kann. Auch hier handelt es sich um ein Precursormolekül, das durch einen Initiator aktiviert werden muss. Bei dem Precursormolekül **10** handelt es sich um ein Triethoxysilan. Im Gegensatz zur Funktionalisierung von Waferoberflächen war hier die Verwendung von Chlorsilanen ausgeschlossen, da diese unter Freisetzung von HCl heftig mit dem vorhandenen Wasser reagieren würden. Es wurde ein Triethoxysilan als Funktionalisierungsreagenz auserkoren, da dieses im Gegensatz zu Monoethoxysilanen sowohl Netzwerke ausbilden als auch mehrfach an die Oberfläche binden kann. Somit sollte eine größere Anzahl der oberflächlich gebundenen Silanolgruppen mit dem Triethoxysilan abreagieren, als es mit einem Monoethoxysilan möglich wäre. Dies ist wichtig für die OiaP, da hier keine protischen Gruppen vorhanden sein dürfen. Eine Reaktion des Silans mit drei Silanolgruppen der Oberfläche ist aufgrund sterischer Hinderungen allerdings unwahrscheinlich.¹⁸² In Schema 25 ist die Funktionalisierung der Oberfläche eines Silikapartikels mit dem Precursorsilan (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** dargestellt.

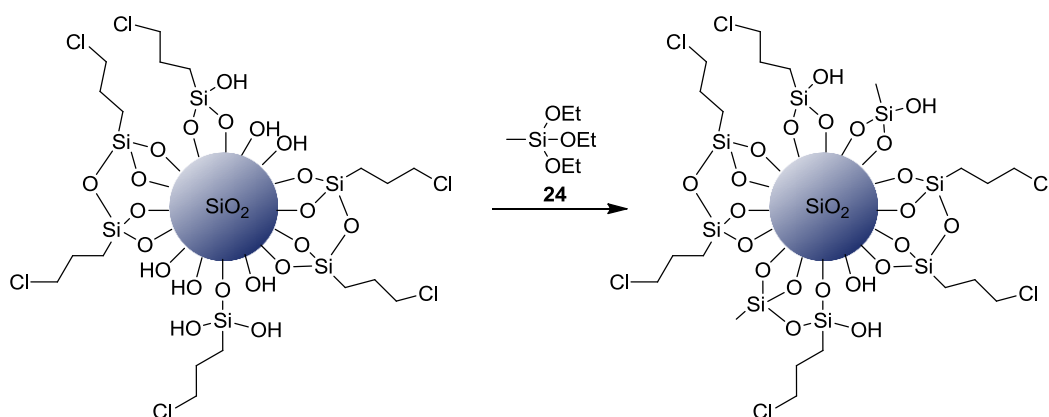


Schema 25: Funktionalisierung der Oberfläche eines Stöber-Silikananopartikels mit dem Precursormolekül (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** unter Verwendung von Ammoniak als Katalysator.

Zur Funktionalisierung der Oberfläche der Silikapartikel musste zunächst die Konzentration der oberflächlich gebundenen Silanolgruppen abgeschätzt werden. Die Schätzung der zugänglichen Silanolgruppen beruht auf zwei Annahmen. Zum einen wird davon ausgegangen, dass ein Stöber-Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm 1,25 mmol/g oberflächlich gebundene Silanolgruppen aufweist. Und zum anderen, dass sich die Anzahl der Silanolgruppen bei doppeltem Partikeldurchmesser halbiert. So konnte die Konzentration an oberflächlich gebundenen Silanolgruppen für die in dieser Arbeit verwendeten Stöber-Partikel abgeschätzt werden. Für die Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm ergab sich somit eine Konzentration von 0,5 mmol/g und bei 90 nm Partikeln 0,28 mmol/g oberflächlich gebundener Silanolgruppen. Nach der Schätzung der Konzentration an oberflächlich gebundenen Silanolgruppen konnte die Menge an benötigtem Funktionalisierungsreagenz berechnet werden. Es wurde 1 eq. Funktionalisierungsreagenz eingesetzt, so dass für jede oberflächlich gebundene Silanolgruppe ein Precursormolekül zur Verfügung stand. Das Precursormolekül **10** wurde bei Raumtem-

peratur zur Dispersion der Stöber-Partikel gegeben und die Dispersion mindestens eine Stunde gerührt. Die Funktionalisierung der Oberfläche läuft, analog der Synthese der Stöber-Partikel, basenkatalysiert ab. Da der Katalysator Ammoniak noch von der Synthese der Silikapartikel in der Dispersion vorhanden war, wurde kein zusätzliches Ammoniak hinzugefügt. Neben der kovalenten Anbindung der Precursormoleküle an die Oberfläche kann auch eine Physisorption des Funktionalisierungsreagenzes an die Oberfläche stattfinden. Diese physisorbierten Moleküle gehen nur langsam eine Reaktion mit den Silanolgruppen der Oberfläche ein. Daher wurde die Reaktionslösung anschließend in einem „Heilungsprozess“ zwölf Stunden bei 60°C gerührt.^{69,74} Um die Kondensationsreaktion weiter zu intensivieren, wurde nachfolgend das Wasser azeotrop abdestilliert.^{69,71} Entscheidend bei der Destillation ist, dass die Dispersion nicht zu sehr eingengt wird und somit den Partikeln nicht die Möglichkeit der Agglomeration gegeben wird. Daher wurde der Dispersion während der Destillation abs. Ethanol sukzessive zugeführt, so dass das Volumen annähernd konstant gehalten wurde.

Trotz all dieser Bemühungen können aus sterischen Gründen nicht alle Silanolgruppen der Oberfläche funktionalisiert werden. Da die verbleibenden protischen Hydroxyfunktionalitäten eine anionische Polymerisation abbrechen, musste ein Weg gefunden werden, auch sie zu eliminieren. Aus diesem Grund wurde in einem weiteren Schritt ein zweites Silan zugegeben. Dieses Silan muss nicht nur eine hohe Reaktivität aufweisen, sondern auch klein genug sein, um an oberflächliche Silanolgruppen zu koppeln, die dem Precursormolekül (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** aus sterischen Gründen nicht zugänglich sind. Die Hauptaufgabe dieses Silans ist die Funktionalisierung der größtmöglichen Anzahl an Silanolgruppen. Eine funktionelle Gruppe, die später eine anionische Polymerisation ausgehend von der Oberfläche starten kann, muss es nicht aufweisen. Basierend auf diesen Kriterien wurde Methyltriethoxysilan **24** gewählt. In der Hoffnung, dass sich ein dreidimensionales Netzwerk mit verbrückten Si-O-Si-Einheiten ausbildet und sich somit die Anzahl der Silanolgruppen auf ein Minimum reduziert, wurde der Dispersion ein großer Überschuss (2,5 eq.) des Silans **24** zugesetzt. Die Menge an zugesetztem Silan bezieht sich auch hier auf die Anzahl der geschätzten oberflächlich gebundenen Silanolgruppen. Schema 26 zeigt die Funktionalisierung der Oberfläche der Silikapartikel mit Methyltriethoxysilan **24**. Die Partikeloberfläche wurde zuvor mit dem Precursormolekül (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** funktionalisiert.



Schema 26: Funktionalisierung der Oberfläche eines Silikapartikels mit Methyltriethoxysilan **24**. Die Partikeloberfläche wurde zuvor mit dem Precursormolekül (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** funktionalisiert.

Die Zugabe des zweiten Silans **24** erfolgte in Analogie zu der Funktionalisierung mit dem Precursormolekül **10**. Auch hier wurde das Silan bei Raumtemperatur zugesetzt. Die Dispersion wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, auf 60°C aufgeheizt und anschließend in einem „Heilungsprozess“ zwölf Stunden bei 60°C gerührt. Wichtig ist die Zugabe des Katalysators Ammoniak. Während bei der ersten Funktionalisierung Ammoniak aus der ursprünglichen Synthese der Stöber-Partikel vorhanden ist, wurde es im Zuge der nachfolgenden azeotropen Destillation entfernt. So wurden der Dispersion im zweiten Funktionalisierungsschritt mit Methyltriethoxysilan **24** ein paar Tropfen des Katalysators als 25% wässrige Lösung zugesetzt.

Die hohe Konzentration an zugegebenen Silanen, sowohl des Precursorsilans (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** als auch des zweiten Silans Methyltriethoxysilan **24**, kann zur Folge haben, dass nicht alle Silanmoleküle kovalent an die Oberfläche gebunden haben. Es besteht die Möglichkeit, dass ebenso Silanmoleküle frei bzw. kondensiert in der Dispersion vorliegen oder gar durch Sekundärnukleation weitere kleine Partikel gebildet haben. Um diese nicht an Primärpartikeln gebundene Silanmoleküle zu entfernen, wurden die Partikel mittels Zentrifugation und Redispersion in Ethanol aufgereinigt. Allerdings bildete sich bei diesem Reinigungsschritt schon sehr bald ein Gel, das sich nicht mehr redispergieren ließ. Daher musste ein alternativer Weg der Reinigung gefunden werden. Das überschüssige Silan wurde schließlich durch eine 20-stündige Dialyse gegen Ethanol mit mehrmaligem Lösungsmittelwechsel abgetrennt.

Um eine anionische Polymerisation ausgehend von der Partikeloberfläche durchzuführen, mussten die Partikel zunächst in Cyclohexan überführt werden. Wie schon beschrieben, kann der Austausch nicht durch Trocknung und Redispersion der Partikel erreicht werden. Daher wurde das Lösungsmittel abdestilliert, während ein anderes nicht protisches, höher siedendes Lösungsmittel sukzessive zugegeben und somit das Volumen annähernd konstant gehalten wurde. Zudem ist bei dem Lösungsmittelwechsel wichtig, dass auch die kleinsten Spuren an Ethanol und Wasser entfernt werden, da schon die geringsten Verunreinigungen zu einem sofortigen Abbruch der Polymerisation führen. Cyclohexan besitzt nur einen geringfügig höheren Siedepunkt als Ethanol, weshalb ein vollständiger Lösungsmittelaustausch schwierig zu vollziehen ist. Somit musste ein anderes Lösungsmittel gefunden werden, das einen effektiven Austausch garantiert und später weitestgehend gegen Cyclohexan ausgetauscht werden kann. Als adäquates Lösungsmittel wurde Toluol gewählt. Toluol besitzt einen höheren Siedepunkt als Ethanol. So kann bis zum Erreichen des Azeotrops ein Großteil des Ethanols entfernt werden. Durch die Destillation des Azeotrops können schließlich auch die letzten Spuren an Ethanol entfernt werden. Ferner sollte Toluol mit den funktionalisierten und somit weniger polaren Partikeln eine stabile Dispersion bilden. Zudem eignet sich Toluol hervorragend als Cosolvent für die anionische Polymerisation von Styrol.

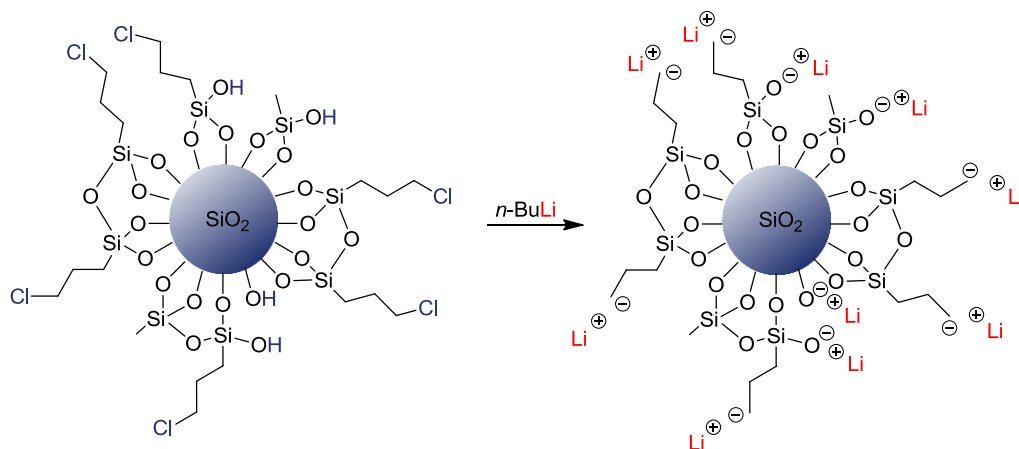
Der Lösungsmittelaustausch von Ethanol zu Toluol konnte optisch sehr gut verfolgt werden. Die milchig-trübe Ethanol-Dispersion (Abbildung 31 links) entfärbt sich mit zunehmendem Toluolanteil und wird bei einem bestimmten Ethanol:Toluol-Verhältnis transparent (Abbildung 31 mitte). Bei weiterem Lösungsmittelaustausch entsteht wieder eine leichte Trübung, die auch beim vollständigen Austausch bestehen bleibt (Abbildung 31 rechts).



Abbildung 31: Lösungsmittelaustausch der Ethanol-Dispersion. Mit steigendem Toluolanteil klärt sich die milchig-weiße Ethanol-Dispersion (links) bis hin zur Transparenz bei einem bestimmten Ethanol:Toluol-Verhältnis (mitte). Bei vollständigem Lösungsmittelaustausch entsteht wieder eine leichte Trübung (rechts).

Nach dem erfolgreichen Austausch von Ethanol gegen Toluol wurde die Dispersion vorsichtig auf 20-30% ihres ursprünglichen Volumens eingengt, um einen Austausch von Toluol gegen Cyclohexan zu ermöglichen. Die Dispersion wurde entgast und in einer Glove Box mit dem dreifachen Volumen an abs. Cyclohexan versetzt.

Zur Aktivierung der oberflächlich gebundenen Precursormoleküle wurde ein genau abgemessenes Volumen der Dispersion entnommen und mit Cyclohexan verdünnt. Anschließend wurde der Dispersion *n*-BuLi hinzugefügt. Der Initiator *n*-BuLi wurde gewählt, da er durch einen Halogen-Metall-Austausch die funktionellen Gruppen der oberflächlich gebundenen Precursormoleküle aktivieren kann (Schema 27).

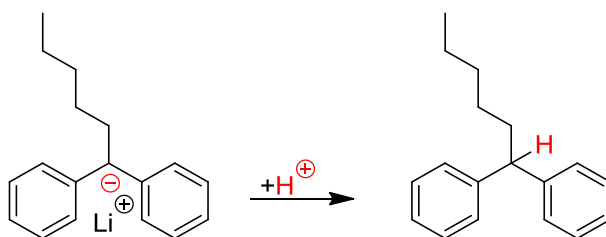


Schema 27: Aktivierung der an der Oberfläche eines Silikapartikels gebundenen Precursorfunktionalitäten durch einen Halogen-Metall-Austausch mittels *n*-BuLi. Bei der Aktivierung werden gleichzeitig alle protischen Gruppen deaktiviert, so dass sie die anionische Polymerisation nicht beeinflussen.

Die Menge an zugesetztem *n*-BuLi spielt dabei eine wichtige Rolle. Um hohe Pfropfdichten σ zu erzielen, muss so viel *n*-BuLi zugesetzt werden, dass alle Precursormoleküle die Möglichkeit haben, einen Halogen-Metall-Austausch einzugehen. Wird ein Überschuss an *n*-BuLi zugegeben, können die Moleküle, die nicht zur Aktivierung der Precursorfunktionalitäten benötigt werden, als Initiator für in der Dispersion frei wachsende Polymerketten dienen. Neben den oberflächlich gebundenen Polymerketten wachsen somit während der Polymerisation auch freie, nicht an die Oberfläche gebundene Polymere. Die zur Aktivierung der Precursorfunktionalitäten benötigte Menge an *n*-BuLi wurde mit Hilfe der Konzentration der Dispersion abgeschätzt. Dazu wurde 1 mL der Dispersion entnommen und getrocknet. Aus dem Fest-

stoffgehalt und der Masse an Silikapartikel sowie beider Silane kann ungefähr ermittelt werden, wie viel Precursorsilan **10** in der jeweiligen Probe enthalten ist. Die Menge kann allerdings nur abgeschätzt werden, da nicht bekannt ist, wie viel Precursorsilan **10** durch die Dialyse entfernt wurde. Außerdem ist unbekannt, wie viele der Ethoxygruppen noch vorliegen oder hydrolysiert wurden bzw. kondensiert sind.

Durch die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten trägt jeder Silikapartikel nun eine Vielzahl an Carbanionen, die eine anionische Polymerisation ausgehend von der Partikeloberfläche starten sollten. Bei der Zugabe des Monomers Styrol kam es allerdings zu keiner Reaktion. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass trotz des intensiven Aufwandes immer noch erhebliche Mengen an protischen Verunreinigungen vorhanden waren. Dies konnten sowohl Silanolgruppen als auch Lösungsmittelreste sein. Diese Verunreinigungen haben zu einer Protonierung des Initiators geführt, so dass dieser keinen Halogen-Metall-Austausch eingehen konnte. Um auch die letzten Verunreinigungen zu entfernen, wurden diese Gruppen durch die Zugabe von *n*-BuLi deprotoniert. Dabei wurden die SiOH-Gruppen in für die anionische Polymerisation unbedenkliche SiOLi-Gruppen überführt (Schema 27). Um den exakten Anteil an *n*-BuLi, der für die Deprotonierung der Verunreinigungen benötigt wird, zu bestimmen, wurde 1 mL der Dispersion entnommen, mit 5 mL THF verdünnt und langsam mit einer frisch zubereiteten Diphenylhexyllithium- (DPHLi) Lösung bekannter Konzentration titriert. Die Lösung wurde mit THF als Lösungsmittel sowie 1 eq. *n*-BuLi und 2 eq. DPE zubereitet und weist eine tiefrote Färbung aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystems des DPHLi auf. Die Titration wurde tropfenweise mit einer μL -Spritze durchgeführt, um möglichst genau das benötigte Volumen an *n*-BuLi zu bestimmen. Die tief rote Farbe der DPHLi-Lösung entfärbte sich anfangs augenblicklich bei der Zugabe zur Dispersion. Diese Entfärbung ist eine Folge der vorhandenen protischen Verunreinigungen. Diese protonieren die Carbanionen der DPHLi-Moleküle. Das resultierende Diphenylhexan besitzt kein delokalisiertes π -Elektronensystem und weist somit auch keine Färbung auf (Schema 28). Der Endpunkt der Titration ist erreicht, sobald die tief rote Farbe der DPHLi-Lösung in der Dispersion nicht mehr entfärbt wird. So ist sichergestellt, dass keine protischen Verunreinigungen mehr vorhanden sind.

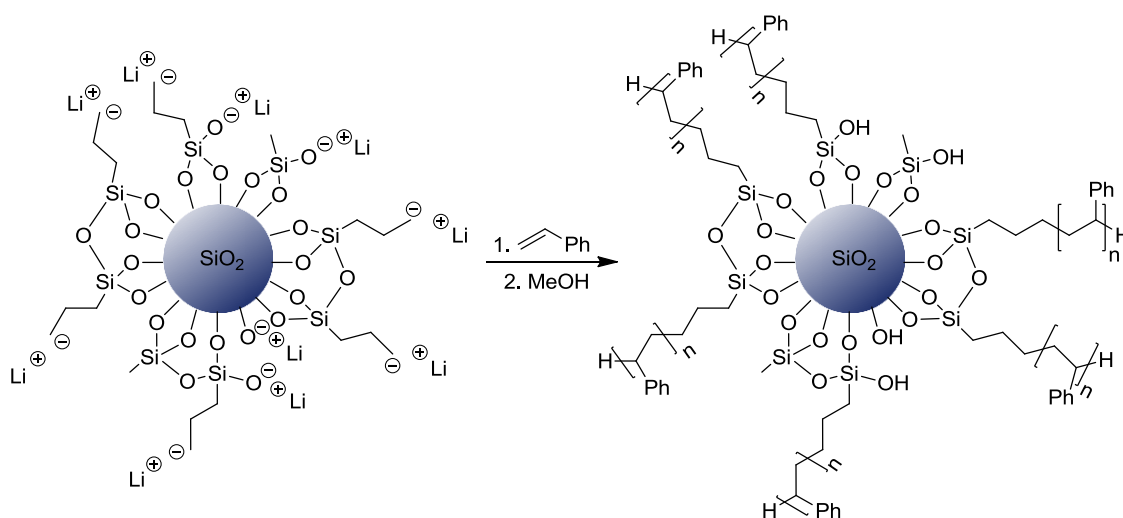


Schema 28: Protonierung des tief roten, carbanionischen DPHLi-Moleküls während der Titration. Das entstehende Diphenylhexan weist aufgrund eines fehlenden delokalisierten π -Elektronensystems keine Färbung auf.

Im weiteren Verlauf der Titration hielt die rote Färbung immer länger an, ausgehend von Sekunden über Minuten und schließlich sogar bis zu wenigen Stunden. Diese späte Entfärbung lässt die Vermutung aufkommen, dass für den Farbverlust nicht die Protonen der oberflächlich gebundenen Silanolgruppen verantwortlich sind. Diese würden eher zu einer augenblicklichen Protonierung der DPHLi-Moleküle führen. Vielmehr ist es wahrscheinlicher, dass Silanolgruppen innerhalb der Partikel vorhanden sind. Diese können von den BuLi-Molekülen nicht so leicht deprotoniert werden. Ebenfalls handelt es sich bei Silikapartikeln um ein Trocknungsmittel. Daher besteht die Möglichkeit, dass noch Wasserreste im Inneren der Par-

tikel vorhanden sind, die im Laufe der Titration langsam an die Oberfläche der Partikel diffundieren. Aus diesem Grund muss eine sorgfältige Titration über längere Zeiträume durchgeführt werden. Die rote Farbe muss über mehrere Stunden anhalten, damit es zu keinen unerwünschten Kettenabbrüchen während der Polymerisation kommt. Diese Methode der Bestimmung des Restgehaltes an protischen Verunreinigungen ist sehr spezifisch und muss daher für jede neu synthetisierte Dispersion individuell vollzogen werden. Schon die kleinsten Unterschiede in der Menge protischer Verunreinigungen üben einen großen Einfluss auf die Qualität der anionischen Polymerisation aus.

Zur anionischen Polymerisation des Monomers Styrol von der Oberfläche der funktionalisierten Silikananopartikel aus wurde zunächst eine genau definierte Menge der Dispersion entnommen. Diese wurde mit dem Lösungsmittel Cyclohexan auf die halbe Konzentration verdünnt. Basierend auf den Ergebnissen der Titration und der Berechnung der vorhandenen Precursormoleküle mittels Konzentrationsbestimmung wurde die entsprechende Menge an *n*-BuLi zugefügt. Um sicherzustellen, dass auch wirklich alle Precursormoleküle aktiviert werden, wurde mit einem leichten Überschuss an *n*-BuLi gearbeitet. Die Dispersion wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymerisation wurde anschließend durch die Zugabe des Monomers Styrol eingeleitet und 1-3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Gegensatz zur oben beschriebenen OiaP ausgehend von Siliciumwafern trat hier je nach Konzentration der aktiven Ketten eine Färbung zwischen orange und rot auf. Die Terminierung erfolgte im Anschluss durch die Zugabe von Methanol (Schema 29).



Schema 29: OiaP von Styrol ausgehend von einem funktionalisierten Silikapartikel mit anschließender Terminierung durch Methanol.

Durch den leichten Überschuss des Initiators *n*-BuLi wurden nicht nur die Precursorfunktionalitäten aktiviert sowie die protischen Verunreinigungen deaktiviert, sondern auch Initiator-moleküle für in der Dispersion frei wachsende Polymerketten bereitgestellt. Dieses nicht auf der Oberfläche verankerte Polystyrol musste für die Analyse der gepfropften Ketten zunächst quantitativ abgetrennt werden. Realisiert werden konnte dies durch die in Abbildung 32 dargestellte lösungsmittelbeständige Nanofiltrationsapparatur.

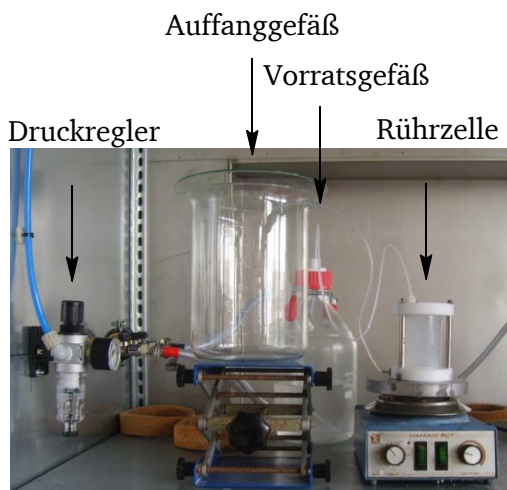


Abbildung 32: links: Nanofiltrationsanlage mit Rührzelle, Vorratsgefäß, Auffangbehälter und Drucklufteinstellung; rechts: Komponenten der Rührzelle mit Aluminiumoxidmembran, Teflonring und Rührfisch.

Diese selbstgebaute Apparatur besteht aus einem Lösungsmittelvorratsgefäß, aus dem mittels eines angelegten Drucks das Lösungsmittel in die Rührzelle überführt wird. In der Rührzelle befindet sich eine Aluminiumoxidmembran, deren Porengröße 20 nm beträgt und somit die Partikel zurückhält. Das freie Polystyrol wird mit Hilfe des Lösungsmittels entfernt und in dem Auffangbehälter gesammelt. Um in der Rührzelle eine gute Durchmischung zu gewährleisten, ist diese mit einem Rührfisch ausgestattet. Damit die Membran nicht beschädigt wird, liegt der Rührfisch nicht direkt auf der Membran auf, sondern wird von dieser durch einen Teflonring getrennt. Zur quantitativen Abtrennung des freien Polymers liefen mindestens 3,5 L Cyclohexan bei einem Druck von 0,8 bar durch die Nanofiltrationsapparatur. Die vollständige Abtrennung des freien Polymers wurde analytisch bestätigt, indem das in dem Auffangbehälter gesammelte Lösungsmittel aufkonzentriert und mittels GPC-Messung untersucht wurde. Mit einer Reinigungszeit von mindestens fünf Tagen ist die Trennung durch Nanofiltration allerdings sehr zeitintensiv.

Als weniger zeitaufwendige Alternative erwies sich die Trennung durch Zentrifugation. Die verwendete Ultrazentrifuge Avanti J-30I der Firma Beckman Coulter lief dabei für mindestens 25 Minuten mit 16.000 rpm. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Partikel in THF redispersiert. Dieser Vorgang wurde mindestens 11x wiederholt, bis jegliches freie Polystyrol abgetrennt war. Auch hier wurde die quantitative Abtrennung mittels GPC-Messung bestätigt.

Erste Anzeichen für eine erfolgreiche Synthese Polystyrol-gepfropfter Silikananopartikel lieferte die Beschaffenheit der Partikel. Die einst nach dem Trocknen glasigen Silikapartikel waren nun sandartig und nicht mehr transparent. Eindeutige Beweise für eine Polymerschale gehen aus den in Abbildung 33 gezeigten TEM-Bildern hervor. Während die jeweils linken TEM-Bilder reine 50 (oben) und 90 (unten) nm Silikapartikel zeigen, sind in den mittleren und rechten Bildern Polystyrol-gepfropfte Partikel dargestellt. Die gepfropften Partikel im mittleren Bild sind gegenüber den reinen Partikeln deutlich über eine Polymerschale verbunden. Zur Verdeutlichung der Schale wurde im jeweils rechten Bild ein einzelner Partikel vergrößert dargestellt.

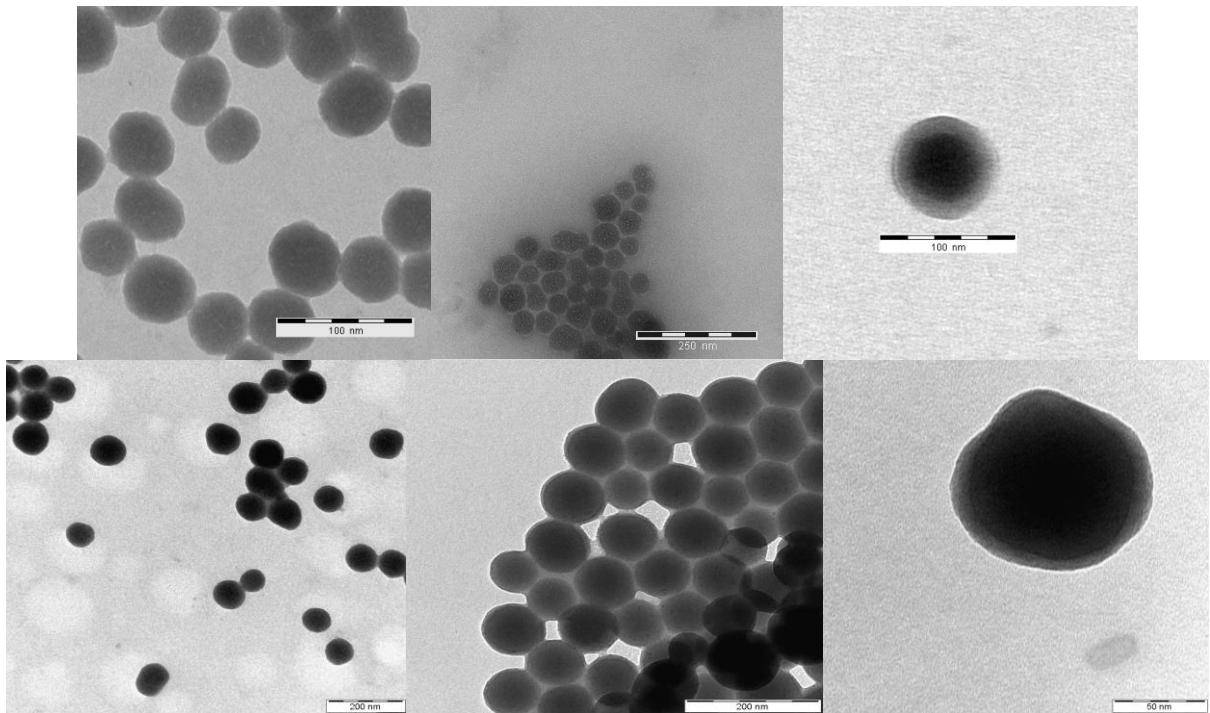


Abbildung 33: TEM-Bilder reiner 50 (oben) und 90 (unten) nm Silikapartikel (links) und Polystyrol-gepfropfter Partikel (mitte, rechts). Die gepfropften Partikel im mittleren Bild zeigen eine deutliche Polymerschale, die in der rechten Abbildung vergrößert dargestellt ist.

Nach der Trennung der freien von den gepfropften Polymerketten konnten beide unabhängig voneinander hinsichtlich ihres Molekulargewichtes M_n und M_w bzw. ihrer Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindex, PDI) untersucht werden. Die gepfropften Polymerketten mussten vor der Analyse allerdings zuerst von den Partikeln abgelöst werden. Dies wurde durch die Auflösung der Silikapartikel dank einer Behandlung mit Flusssäure realisiert. Dazu wurden ca. 120 mg der Polystyrol-bedeckten Partikel in 10 mL Toluol dispergiert und mit 10 mL 20%iger Flusssäure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wurde die wässrige Phase entfernt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Abbildung 34 zeigt die mittels GPC erhaltenen Elugramme des freien (links) sowie gepfropften (rechts) Polystyrols von Probe 1.

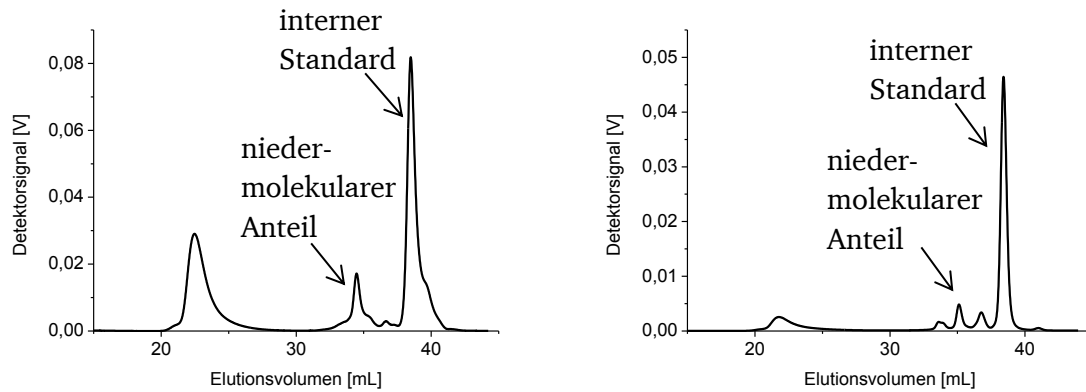


Abbildung 34: Elugramme des freien (links) und gefropften (rechts) Polystyrols von Probe 1. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass neben dem eigentlichen Peak ab einem Elutionsvolumen von ca. 20 mL noch niedermolekulare Anteile mit einem Molekulargewicht von wenigen Hundert g/mol vorhanden sind.

Aus Abbildung 34 geht deutlich hervor, dass sowohl das freie als auch das gefropfte Polymer neben dem eigentlichen Peak ab einem Elutionsvolumen von ca. 20 mL noch niedermolekulare Anteile aufweisen. Diese niedermolekularen Anteile sind die Folge von Abbruchreaktionen. Obwohl die funktionalisierten Silikapartikel zuvor zwölf Stunden lang in einem Überschuss an *n*-BuLi gerührt wurden, treten diese dennoch auf. Daher kann angenommen werden, dass innerhalb der Partikel protische Gruppen verbleiben, die nicht durch einen Überschuss an *n*-BuLi zerstört werden können. Diese Verunreinigungen sind aber in der Lage, während der Polymerisation an die Oberfläche zu gelangen und Kettenabbrüche hervorzurufen. Somit kommt es sowohl bei der OiaP ausgehend von funktionalisierten Siliciumwafern als auch funktionalisierten Silikananopartikeln zu Kettenabbrüchen während der Polymerisation.

In Abbildung 35 sind die GPC-Kurven der freien (schwarz) und gefropften (rot) Polymere der Proben 1 und 2 dargestellt, die mit Hilfe der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden.

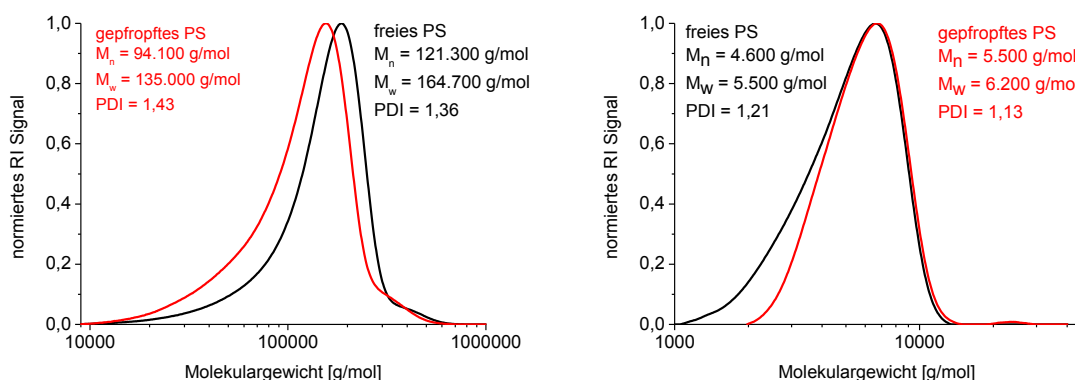


Abbildung 35: GPC-Kurven des freien (schwarz) und gefropften (rot) Polystyrols (Probe 1 links, Probe 2 rechts), das mit Hilfe der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurde.

In Abbildung 35 ist erkennbar, dass die hier synthetisierten Polymere nicht die für die anionische Polymerisation typische Poisson-Verteilung aufweisen. Dies gilt sowohl für das freie als auch das gefropfte Polystyrol. Alle vier GPC-Kurven zeigen eine deutliche Verbreiterung und

einen hohen PDI. Das bedeutet, dass es bedingt durch die Partikel nicht nur zu Beginn der Polymerisation zu einer Beeinflussung kommt. Bei Probe 1 weist das gefropfte Polymer ein leicht niedrigeres Molekulargewicht M_n gegenüber den freien Polymerketten auf und besitzt zugleich eine etwas breitere Verteilung. Auch das Maximum der Verteilung ist hin zu kleineren Molekulargewichten verschoben. In den meisten Fällen weisen die Maxima der gefropften und freien Polymere aber ein nahezu identisches Molekulargewicht auf, so wie bei Probe 2. Hier haben die gefropften Polymere bei einem geringeren PDI ein leicht höheres Molekulargewicht M_n gegenüber dem freien Polymer. Neben den in Abbildung 35 gezeigten GPC-Kurven konnten für die gefropften Polystyrolketten auch bimodale GPC-Kurven erhalten werden. In Abbildung 36 sind zwei Beispiele gezeigt.

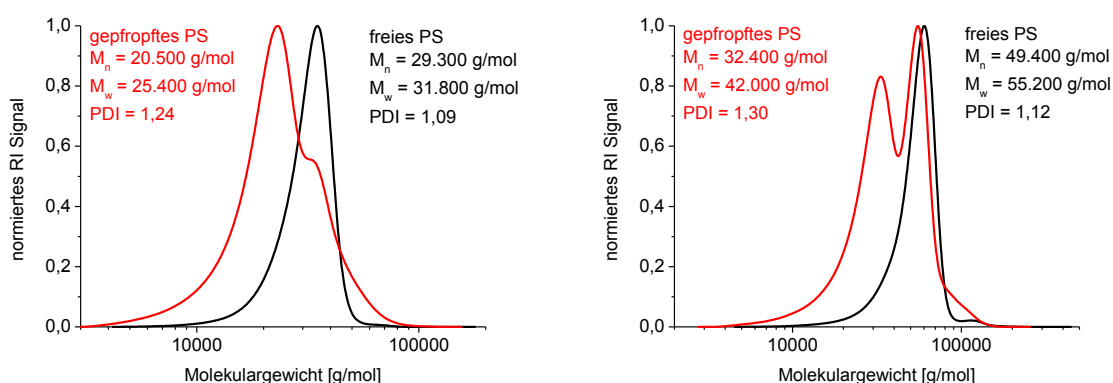


Abbildung 36: GPC-Kurven des freien (schwarz) und gefropften (rot) Polystyrols (Probe 4 links, Probe 5 rechts), das mit Hilfe der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurde. Die GPC-Kurven der gefropften Polymere weisen eine bimodale Verteilung auf.

Das in Abbildung 36 gezeigte gefropfte Polystyrol besitzt ein niedrigeres Molekulargewicht M_n , M_w und einen höheren PDI als die frei in Lösung gewachsenen Polymere. Das Maximum der Schulter stimmt in beiden Fällen annähernd mit dem Maximum des freien Polymers überein. Daher kommt zunächst die Vermutung auf, dass die gefropften Polymere noch freies, nicht an die Oberfläche gebundenes Polymer enthalten. Dies kann aber aufgrund der hier verwendeten aufwendigen Reinigungsmethoden ausgeschlossen werden. Ferner wurden vor Beendigung jedes Reinigungsprozesses die gefropften Polymere mittels GPC-Analyse auf noch vorhandenes freies Polymer untersucht. Der Reinigungsschritt wurde erst beendet, wenn kein freies Polymer mehr gefunden werden konnte. Somit handelt es sich bei der bimodalen Verteilung ausschließlich um an die Oberfläche gebundenes Polymer. Die wahrscheinlichste Erklärung der bimodalen Verteilung sind auftretende Kettenabbrüche, die vermehrt an der Oberfläche stattfinden. Denkbar wäre auch ein *grafting-onto*-Prozess. Aufgrund einer niedrigen Pfropfdichte σ der gefropften Polymerketten besteht die Möglichkeit, dass freie, in der Lösung polymerisierte Polymerketten in der Lage sind, im Anschluss an die Polymerisation in einem *grafting-onto*-Prozess an die Oberfläche zu binden. Die freien Polymere besitzen dabei ein höheres Molekulargewicht M_n als die Polymere, die ausgehend von der Oberfläche gewachsen sind.

Dass die hier synthetisierten gefropften 50 nm Silikapartikel eine eher geringe Pfropfdichte σ aufweisen, kann gut anhand von TGA-Messungen belegt werden. In Abbildung 37 sind die

TGA-Kurven der Proben 4 und 5 inklusive der entsprechenden reinen 50 nm Silikapartikel und der funktionalisierten Partikel dargestellt.

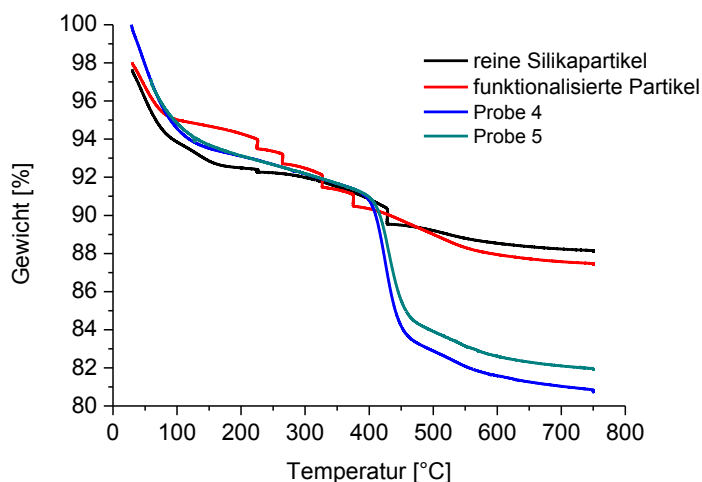


Abbildung 37: TGA-Kurven der Proben 4 (blau) und 5 (türkis), inklusive der entsprechenden unbehandelten 50 nm Silikapartikel (schwarz) und der mit dem Precursorsilan 10 funktionalisierten Partikel (rot).

Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, beträgt der Gewichtsverlust der Proben 4 und 5 weniger als 20%. Das bedeutet, dass der Siliciumkern den Hauptbestandteil der gepfropften Partikel ausmacht. Demzufolge ist nur wenig Polymer kovalent an die Partikeloberflächen gebunden. Diese geringe Belegung der Silikapartikel mit Polymer geht mit einer eher niedrigen Pfropfdichte σ einher. Auch bei bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der OiaP, ausgehend von Aerosil A200, konnten eher geringe Polymerbelegungen beobachtet werden. Die Polymerbelegung betrug hier ungefähr 0,2-0,9 g Polymer/g Silikapartikel.^{43,128} Im Vergleich dazu konnten mit Hilfe der Oberflächen-initiierten ATRP auf der Fällungskieselsäure Ultrasil 3370 GR Polymerbelegungen von über 200 Massen-% erreicht werden.¹⁸³

Zur Bestimmung der Pfropfdichte σ wurde der Gewichtsverlust im Bereich von 260 bis 750°C berücksichtigt. Die Berechnung der Anzahl der gepfropften Ketten pro Nanopartikel erfolgte nach MATYJASZEWSKI *et al.*:¹⁶³

$$\text{Stoffmenge des gepfropften Polymers} = \frac{\text{Masse des gepfropften Polymers (TGA)}}{M_w \text{ des gepfropften Polymers (GPC)}} \quad (14)$$

$$\text{Stoffmenge der Nanopartikel} = \frac{\text{Masse der Partikel (TGA)}}{\text{mittleres } MW_{\text{Nanopartikel}}} \quad (15)$$

Zunächst wurden die Stoffmenge des gepfropften Polymers (Gl. 14) und die Stoffmenge der Nanopartikel (Gl. 15) berechnet. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w des gepfropften Polymers wurde aus den GPC-Messungen übernommen. Das mittlere Molekulargewicht der Nanopartikel wurde nach Gleichung 16 berechnet. Die Berechnung erfolgte unter der Annah-

me, dass es sich um sphärische Partikel mit einem Radius $R = 26 \text{ nm}$ und einer Dichte $\rho = 1,85 \text{ g/mL}^{184}$ handelt. Der Radius $R = 26 \text{ nm}$ ergibt sich aus Messungen mittels Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuungen (siehe Kapitel 4.4.3)

$$\text{mittleres } MW_{\text{Nanopartikel}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \quad (16)$$

Die Anzahl der gepfropften Polymerketten pro Nanopartikel wurde durch nachfolgende Gleichung 17 erhalten.

$$\text{Anzahl der gepfropften Ketten pro Partikel} = \frac{\text{Stoffmenge des gepfropften Polymers}}{\text{Stoffmenge der Nanopartikel}} \quad (17)$$

Durch die Division der Anzahl der Polymerketten pro Nanopartikel durch die Oberfläche eines einzelnen Silikapartikels ($O = 4\pi r^2$) wurde schließlich die Pfropfdichte σ erhalten (Gl. 18)

$$\text{Ketten pro nm}^2 = \frac{\text{Anzahl der gepfropften Ketten pro Partikel}}{\text{Oberfläche eines Partikels}} \quad (18)$$

Für Probe 4 ergibt sich so eine Pfropfdichte $\sigma = 0,032 \text{ Ketten/nm}^2$ und für Probe 5 $\sigma = 0,015 \text{ Ketten/nm}^2$. Untersuchungen hinsichtlich der Konformation der Polymerketten der Proben 3-5 folgen in den Kapiteln 4.4.3 und 4.4.4.

In Tabelle 13 sind die Molekulargewichte aller freien und gepfropften Polymerketten, die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden, gegenübergestellt. Die Funktionalisierung erfolgte mit dem Precursorsilan 10.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der gefropften und freien Polymere, die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden. Die Funktionalisierung erfolgte mit dem Precursorsilan **10**. Bei Probe **3** konnte nicht genügend gefropft Material zum Ätzen und somit zur Analyse des gefropften Polymers isoliert werden. Die Daten des freien Polystyrols sind dennoch aufgelistet, da die gefropften Polymere in Kapitel 4.4.3 hinsichtlich ihrer Konformation mittels DLS, SAXS und SANS untersucht wurden. Die mit einem * gekennzeichneten Werte des $PDI_{\text{gef.}}$ weisen darauf hin, dass es sich hier um eine bimodale Verteilung bzw. um eine Kurve mit Schulter handelt.

Probe	$M_{n,\text{gef.}}$ [g/mol]	$M_{w,\text{gef.}}$ [g/mol]	$PDI_{\text{gef.}}$	$M_{n,\text{frei}}$ [g/mol]	$M_{w,\text{frei}}$ [g/mol]	PDI_{frei}
1	94.100	135.000	1,43	121.300	164.700	1,36
2	5.500	6.200	1,13	4.600	5.500	1,21
3	-	-	-	15.200	17.200	1,13
4	20.500	25.400	1,24*	29.300	31.800	1,09
5	32.400	42.000	1,30*	49.400	55.200	1,12
6	5.600	6.100	1,09	4.500	5.500	1,22
7	27.200	31.300	1,15*	27.100	30.200	1,11
8	36.900	49.600	1,35	46.900	66.400	1,41
9	24.900	32.700	1,31	25.500	33.100	1,30
10	22.800	28.000	1,23	20.400	25.600	1,25
11	21.800	25.400	1,17	18.400	23.100	1,25

Tabelle 13 ist zu entnehmen, dass die Molekulargewichte der freien und gefropften Polymerketten ungefähr die gleiche Größenordnung aufweisen. Nur in einigen Fällen liegt das Molekulargewicht des freien Polymers deutlich über dem der gefropften Polymerketten. Die Polymerisation der freien sowie gefropften Polymerketten läuft daher sehr ähnlich ab. Somit kann festgestellt werden, dass es während der OiaP sphärischer Partikel zu keiner Beeinflussung durch in der Dispersion frei wachsende Polymerketten kommt. Dies bietet die Möglichkeit die Molekulargewichte der gefropften Polymere anhand der Analyse der freien Ketten ungefähr abzuschätzen, ohne dabei die aufwendige Trennung von den freien Polymeren und das Abspalten der gefropften Ketten von den Silikapartikeln vollziehen zu müssen. Dagegen üben die Silikapartikel einen starken Einfluss auf die OiaP aus. Durch protische Gruppen kommt es vermehrt zu Abbruchreaktionen. Der PDI ist in beiden Fällen gegenüber dem einer klassischen anionischen Polymerisation stark erhöht. Dabei weist der PDI der gefropften Polymere fast immer einen etwas höheren Wert als der PDI des freien Polystyrols auf. Die protischen Gruppen, die diese Abbruchreaktionen hervorrufen, gelangen durch die Stöber-Partikel in das System. Es ist denkbar, dass trotz des Überschusses an *n*-BuLi Wasser- und Ethanolreste innerhalb der Partikel verbleiben, die im Laufe der Polymerisation an die Oberfläche gelangen. Dies würde auch erklären, warum die gefropften Polymere, die der Oberfläche näher sind als die freien Polymere, einen etwas höheren PDI aufweisen. Bimodale Verteilungen bzw. Kurven mit Schultern treten ausschließlich bei den gefropften Polymeren auf.

Die Sensibilität der OiaP ausgehend von funktionalisierten Silikananopartikeln aus dem Stöber-Prozess kann anhand der Proben **8**, **10** und **11** beobachtet werden. Diese Proben wurden unter vollkommen identischen Versuchsbedingungen ausgehend von demselben Batch an funktionalisierten Silikananopartikeln synthetisiert und weisen dennoch unterschiedliche Molekulargewichte auf. Dies verdeutlicht die Empfindlichkeit des Systems. Schon die kleinsten Abweichungen, die versuchsbedingt durch die Entnahme eines bestimmten Volumens an Dispersion oder die Zugabe an *n*-BuLi entstehen, führen zu leicht veränderten Ergebnissen.

Es wurden ebenfalls OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln durchgeführt. Auch hier wurde, um eine vollständige Aktivierung aller Precursorfunktionalitäten zu ermöglichen, mit einem leichten Überschuss an *n*-BuLi gearbeitet. Dies ermöglichte wieder den Vergleich der Analysen der gefropften und freien Polymerketten. In Abbildung 38 sind die GPC-Kurven der freien und gefropften Polymere der Proben **12** und **13** dargestellt, die ausgehend von Dispersionen funktionalisierter 90 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden.

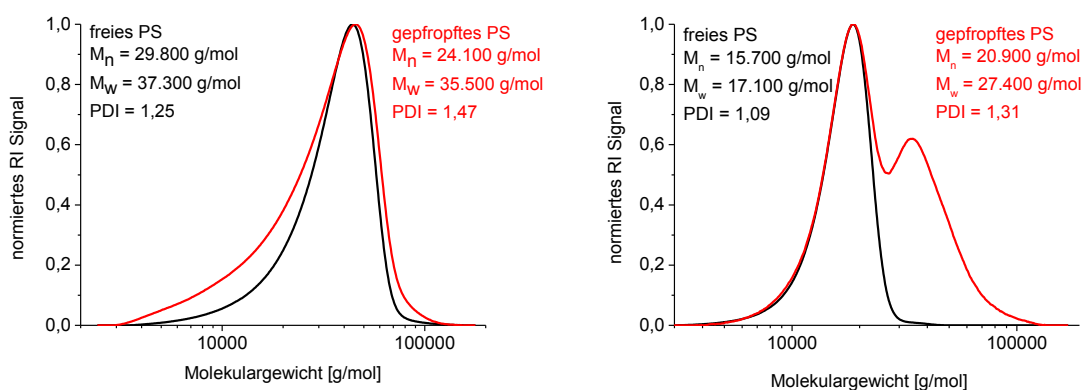


Abbildung 38: GPC-Kurven freier und gefropfter Polymere (Probe **12** links, Probe **13** rechts), die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden.

Wie in Abbildung 38 ersichtlich, kommt es auch hier wieder zu einer starken Beeinflussung der Polymerisation durch die Silikapartikel. Die gefropften sowohl als auch die freien Polymerketten weisen wie schon bei den vorherigen Polymerisationen einen stark erhöhten PDI auf. Die in der Dispersion frei gewachsenen Polymerketten üben hingegen keinen Einfluss auf die OiaP ausgehend von den funktionalisierten Partikeln aus. Die Maxima der gefropften und freien Polymere liegen in beiden Fällen annähernd übereinander. Bei Probe **12** ist das Maximum des gefropften gegenüber dem freien Polystyrol ganz leicht zu einem höheren Molekulargewicht hin verschoben. Probe **13** dagegen weist eine bimodale Verteilung des gefropften Polystyrols auf. Auch hier ist es möglich, dass die bimodale Verteilung durch einen *grafting-onto*-Prozess im Anschluss an die OiaP zustande kommt. In diesem Fall haben allerdings die frei gewachsenen Polymerketten das kleinere Molekulargewicht M_n . Denkbar ist aber auch eine Kupplungsreaktion über ein bifunktionelles Abbruchreagenz.¹⁸⁵ In Tabelle 14 sind die Molekulargewichte der freien und gefropften Polymerketten, die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden, gegenübergestellt. Die Funktionalisierung erfolgte mit dem Precursorsilan **10**.

Tabelle 14: Molekulargewichte und Polydispersitätsindizes gefropfter und freier Polystyrolketten, die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindizes weisen auf eine bimodale Verteilung hin.

Probe	$M_{n,gepf.}$ [g/mol]	$M_{w,gepf.}$ [g/mol]	$PDI_{gepf.}$	$M_{n,frei}$ [g/mol]	$M_{w,frei}$ [g/mol]	PDI_{frei}
12	24.100	35.500	1,47	29.800	37.300	1,25
13	20.900	27.400	1,31*	15.700	17.100	1,09
14	22.100	31.400	1,42	14.800	19.100	1,29
15	20.900	23.600	1,13*	17.000	18.700	1,10

Tabelle 14 ist zu entnehmen, dass analog der Polymerisation ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 50 nm Partikeln die Molekulargewichte gefropfter und freier Polymerketten annähernd dieselbe Größenordnung aufweisen. Bei der OiaP ausgehend von funktionalisierten Silikapartikeln konnten Beeinträchtigungen der Partikel auf die Polymerisation festgestellt werden. Diese treten aber bei den Dispersionen mit 50 und 90 nm gleichermaßen auf. Somit konnte kein Einfluß der Partikelgröße beobachtet werden.

Synthese von Blockcopolymeren mittels OiaP ausgehend von Silikananopartikeln

Die konventionelle anionische Polymerisation bietet gegenüber anderen Polymerisationsarten den Vorteil, dass nach dem Verbrauch des Monomers die Kettenenden weiterhin aktiv vorliegen. So wird durch die Zugabe eines zweiten Monomers eine einfache Synthese von Blockcopolymeren ermöglicht. Um zu untersuchen, ob eine Synthese von Blöcken auch ausgehend von einer funktionalisierten sphärischen Oberfläche möglich ist, wurde nachfolgend nach einer Polymerisationszeit von 45 Minuten eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und die Polymerisation mit Methanol abgebrochen. Das Molekulargewicht des ersten Blocks wurde mittels GPC ermittelt. Zur Reaktionslösung wurde erneut Monomer zugegeben. Als Monomer für den zweiten bzw. dritten Block wurde ebenfalls Styrol verwendet. Der Aufbau der Blöcke wurde zunächst einfachheitshalber am freien Polystyrol untersucht. In Abbildung 39 sind die GPC-Kurven der freien Polymere der Proben 16 (links) und 17 (rechts) dargestellt.

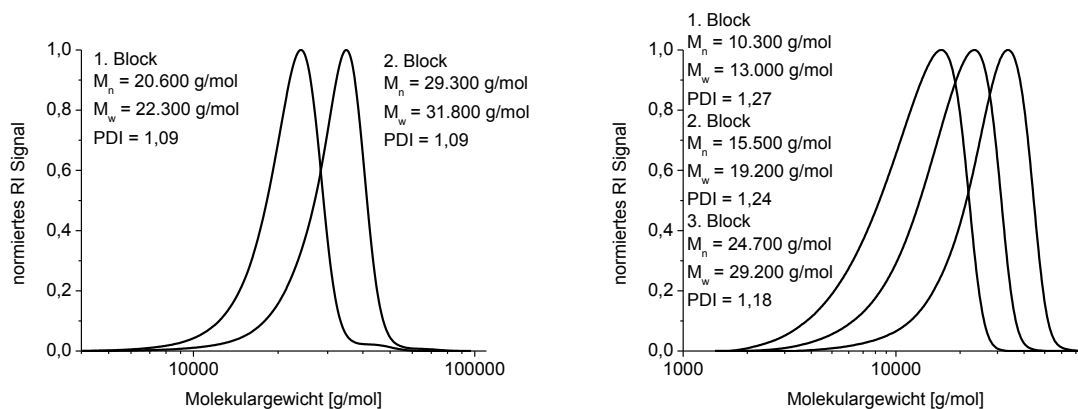


Abbildung 39: GPC-Kurven der Blockcopolymere **16** (links) und **17** (rechts). Es handelt sich hier um die freien Polymere, die während der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden. Einfachheit halber wurden hier die freien Polymerketten untersucht, die nach bisherigen Erkenntnissen eine ähnliche Größenordnung wie die gepfropften Polymerketten aufweisen.

In Abbildung 39 ist gut erkennbar, dass die freien Polymerketten bei erneuter Monomerzugabe sowohl bei Probe **16** als auch bei Probe **17** weiterwachsen. Die Kettenenden liegen tatsächlich wie bei einer konventionellen anionischen Polymerisation nach Verbrauch des Monomers weiterhin aktiv vor. Es kommt bedingt durch die Partikel zu keinen erkennbaren Abbruchreaktionen. Aber auch hier tritt gegenüber einer konventionell anionischen Polymerisation ein erhöhter PDI auf. Dieser bleibt während dem Aufbau der Blöcke annähernd konstant. Bei Probe **17** verbessert er sich sogar leicht mit steigendem Molekulargewicht. In Abbildung 40 ist das Molekulargewicht M_n in Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Monomer für Probe **16** aufgetragen.

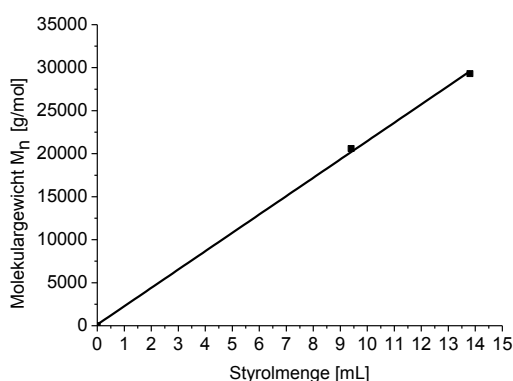


Abbildung 40: Auftragung des Molekulargewichtes M_n der freien Polymerketten gegen die eingesetzte Monomermenge an Styrol für die OiaP von Probe **16**. Es ist ein linearer Anstieg des Molekulargewichtes M_n mit der eingesetzten Menge an Monomer erkennbar, was den Beweis für eine lebende anionische Polymerisation liefert.

Abbildung 40 zeigt, dass das Molekulargewicht M_n der freien Polymerketten linear mit der eingesetzten Menge an Styrol ansteigt, d. h. es handelt sich bei der Polymerisation der freien Polymerketten in Anwesenheit von Silikananopartikeln tatsächlich um eine lebende Polymerisation.

Des Weiteren wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des Wachstums der freien Polymerketten während der OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 und 50 nm Silikapartikeln untersucht. In Abbildung 41 sind die Molekulargewichte M_n in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die Polymerisation der Proben **18** (90 nm) und **19** (50 nm) aufgeführt.

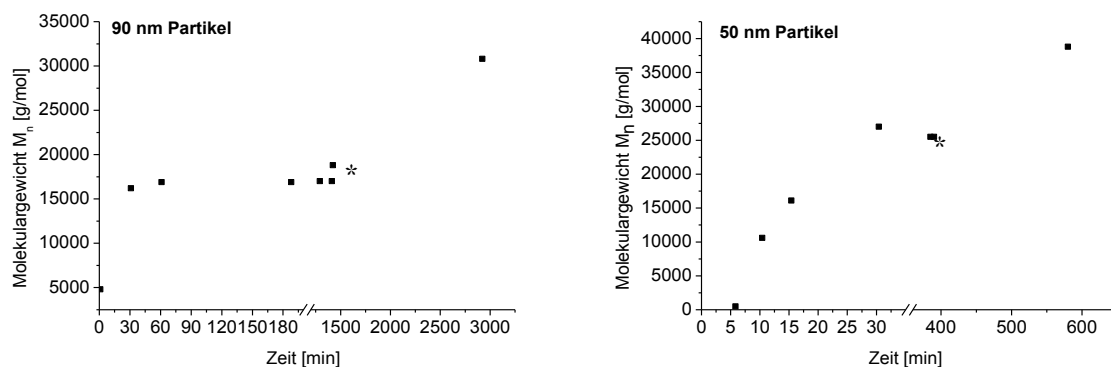


Abbildung 41: Auftragung des Molekulargewichtes M_n der freien Polymere gegen die Reaktionszeit je einer OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 (links, Probe **18**) und 50 (rechts, Probe **19**) nm Silikapartikeln. Die mit einem * gekennzeichneten Punkte geben das Molekulargewicht nach erneuter Monomerzugabe nach einer Minute an. Während die Polymerisation der freien Ketten bei der OiaP ausgehend von 90 nm Partikeln sofort startet, kommt es bei den 50 nm Partikeln zu einer Verzögerung des Kettenwachstums.

Abbildung 41 zeigt deutlich, dass die freien Polymerketten während der OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln (links) augenblicklich ihr Wachstum starten. Bereits nach einer Reaktionszeit von einer Minute beträgt das Molekulargewicht M_n der freien Ketten 4800 g/mol. Nach spätestens 30 Minuten Reaktionszeit ist die Polymerisation vollständig abgeschlossen. Die Kettenenden liegen weiterhin aktiv vor. Dies wird durch das Weiterwachsen der Ketten bei erneuter Monomerzugabe belegt. Nach der erneuten Monomerzugabe setzen die Ketten ihr Wachstum umgehend fort. Bereits nach einer Minute Reaktionszeit kann ein Anstieg des Molekulargewicht M_n um 1800 g/mol beobachtet werden. Im Gegensatz dazu kommt es bei der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln (rechts) zu einer Verzögerung des Kettenwachstums der freien Polymerketten. Selbst nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten besitzen die freien Polymerketten erst ein Molekulargewicht M_n von ca. 500 g/mol. Diese Verzögerung des Kettenwachstums kann ebenfalls nach erneuter Monomerzugabe beobachtet werden. Nach der Reaktionszeit von einer Minute ist im Gegensatz zu den freien Polymeren bei der OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 nm Partikeln noch kein Wachstum erkennbar. Ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der freien Polymere bei der OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 und 50 nm Silikapartikeln liefert die zugegebene Menge des Reagenzes *n*-BuLi. Im Fall der 50 nm Partikel wurde mehr *n*-BuLi zur Deaktivierung protischer Gruppen benötigt. Während der Butylrest bei der Deaktivierung protoniert wird und als Butan die Reaktionslösung verlässt, verbleibt das Lithium als Lithiumsalz in der Reaktionslösung. Je mehr *n*-BuLi zur Deaktivierung benötigt wird, desto mehr Lithiumsalze wie Lithiumhydroxid und Lithiummethanolat werden gebildet. Diese Salze beeinflussen womöglich die Wachstumsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation. Bei der Zugabe eines Salzes wird die Dissoziation der Polystyrylionen nahezu vollständig zurückgedrängt. Dies führt zu einer Reduzierung der Wachstumsgeschwindigkeit. Die

Verzögerung des Polymerwachstums könnte auch eine Ursache für den stark erhöhten PDI bei der OiaP ausgehend von funktionalisierten Silikananopartikeln sein. Der Initiierungsschritt verläuft hier nicht schnell und für alle Ketten gleichzeitig. Somit ist die Voraussetzung für eine enge Molekulargewichtsverteilung nicht gegeben.

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit des freien Polystyrols wurde bei Probe **18** ebenfalls das Molekulargewicht der gefropften Polymere untersucht. Abbildung 42 zeigt eine Überlagerung der GPC-Kurven der gefropften Polymerketten nach Abschluss der ersten Polymerisation (schwarz) und nach Abschluss der Polymerisation nach erneuter Monomerzugabe (rot). Die gestrichelten Linien zeigen die dazugehörigen Molekulargewichtsverteilungen der freien Ketten.

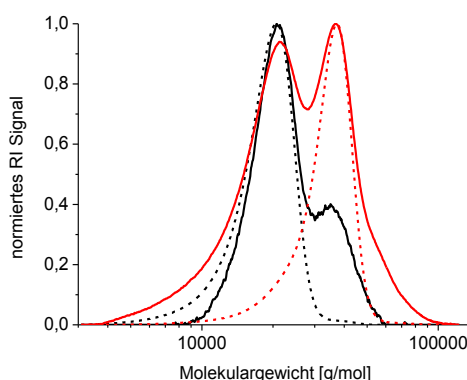


Abbildung 42: Überlagerung der GPC-Kurven der gefropften Polymerketten von Probe **18**. Die schwarze Kurve zeigt die Molekulargewichtsverteilung nach Beendigung der Polymerisation nach der ersten Monomerzugabe. Dahingegen zeigt die rote Kurve die Verteilung nach der Beendigung der Polymerisation nach der zweiten Monomerzugabe. Die gestrichelten Linien zeigen die entsprechenden dazugehörigen Verteilungen der freien Polymerketten.

In Tabelle 15 sind die zur Abbildung 42 gehörenden Molekulargewichte bzw. Polydispersitätsindices aufgelistet.

Tabelle 15: Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der freien und gefropften Polymerketten der in Abbildung 42 dargestellten OiaP ausgehend von 90 nm Silikapartikeln. Die mit einem * gekennzeichneten Werte des $PDI_{\text{gef.}}$ weisen darauf hin, dass es sich hier um eine bimodale Verteilung bzw. um eine Kurve mit Schulter handelt.

Probe	$M_{n,\text{gef.}}$ [g/mol]	$M_{w,\text{gef.}}$ [g/mol]	$PDI_{\text{gef.}}$	$M_{n,\text{frei}}$ [g/mol]	$M_{w,\text{frei}}$ [g/mol]	PDI_{frei}
1. Monomerzugabe	21.600	24.300	1,13*	17.000	18.800	1,10
2. Monomerzugabe	21.200	28.100	1,33*	30.800	33.800	1,10

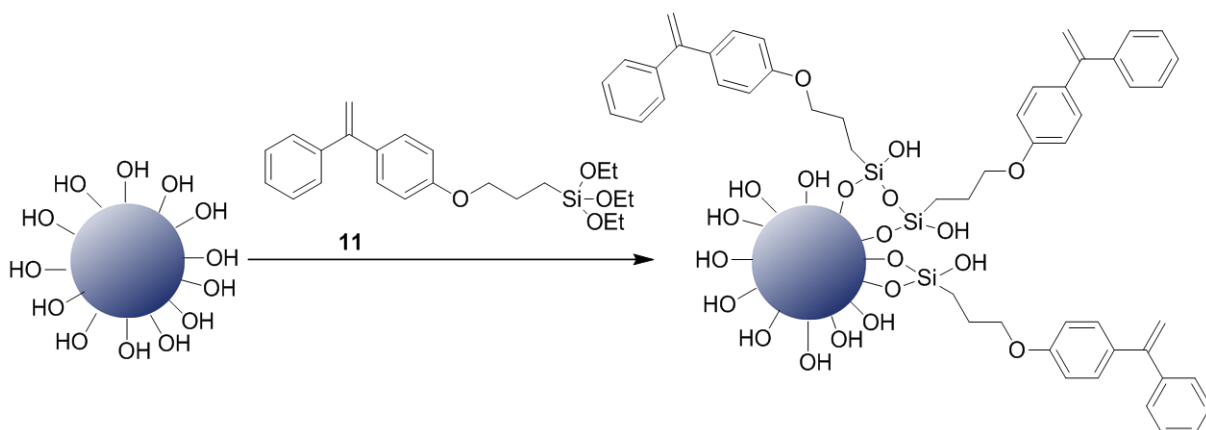
Aus Abbildung 42 und Tabelle 15 kann entnommen werden, dass die freien Polymerketten bei erneuter Monomerzugabe bei gleichbleibendem PDI vollständig weiterwachsen, hier kommt es zu keinen erkennbaren Kettenabbrüchen. Der PDI von 1,10 ist im Vergleich zu den meisten

PDI, die in einer OiaP erhalten wurden, sehr niedrig. Im Gegensatz dazu kann nicht eindeutig belegt werden, dass es auch auf der Oberfläche der Partikel zu einem erneuten Polymerwachstum nach der Monomerzugabe kam. Die gefropften Polymerketten weisen schon nach der ersten Monomerzugabe eine bimodale Verteilung auf. Die Maxima der freien und gefropften Ketten stimmen auch hier überein. Das Maximum der Schulter liegt interessanterweise auf der gleichen Höhe wie das Maximum der freien Polymerketten nach erneuter Monomerzugabe. Nach der zweiten Monomerzugabe kommt es bei dem gefropften Polymer lediglich zu einer Verschiebung der Verhältnisse der Maxima. Es wird eine bimodale Verteilung mit zwei annähernd gleich großen Maxima beobachtet. Diese Verschiebung kann durch das Wachstum einiger weniger auf der Oberfläche gebundener aktiver Polymerketten hervorgerufen werden. Aber ebenso ist es auch möglich, dass es vor der Zugabe des zweiten Monomers zu Kupplungsreaktionen über ein bifunktionelles Abbruchreagenz kam.

4.4.2. Synthese gefropfter Silikapartikel unter Verwendung der Precursormoleküle 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE und 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE

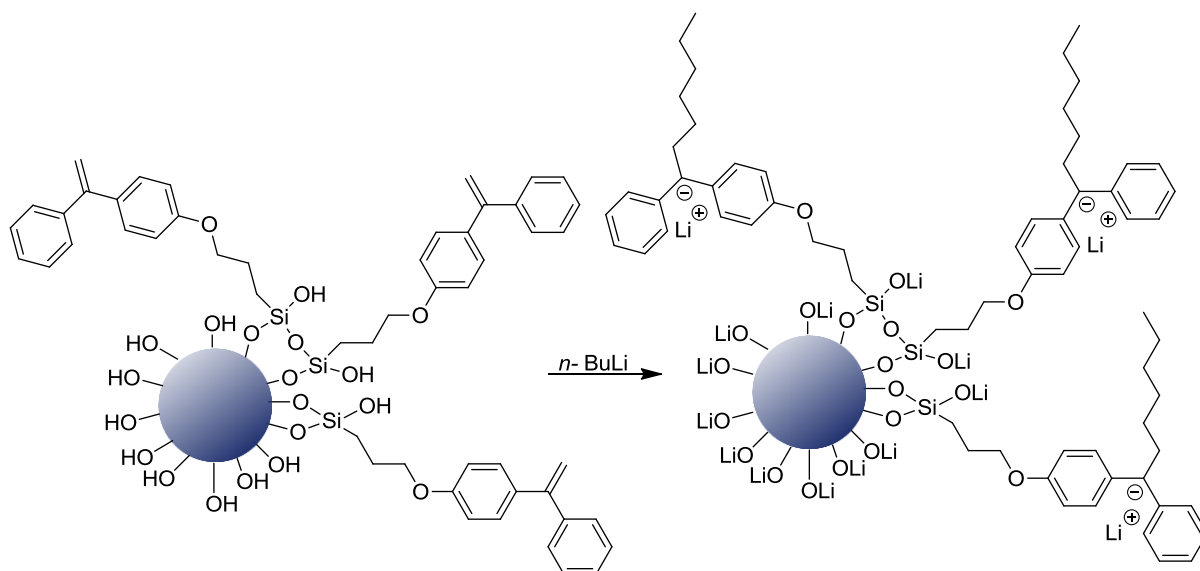
Analog der OiaP ausgehend von funktionalisierten Siliciumwafern wurde auch hier die Idee von QUIRK *et al.*^{130,131} und ADVINCULA *et al.*^{18,43,132,133} aufgegriffen, die Polymerisation ausgehend von DPE-Precursormolekülen zu starten. Innerhalb dieser Arbeit fanden die Precursormoleküle 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** und 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** ihren Einsatz. Der Fokus dieses Teils der Arbeit lag auf der Synthese gefropfter Polymere ohne die simultane Polymerisation freier Polymerketten.

Die Funktionalisierung der Oberfläche der Silikapartikel mit Hilfe der Precursormoleküle **11** und **12** erfolgte entsprechend der Funktionalisierung mit dem Precursormolekül **10**. Zunächst wurde das Funktionalisierungsreagenz bei Raumtemperatur zur Dispersion der Stöber-Partikel gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Dispersion für den „Heilungsprozess“ auf 60°C aufgeheizt und zwölf Stunden bei dieser Temperatur gerührt.^{69,74} Zur weiteren Intensivierung der Kondensationsreaktion wurde Wasser nachfolgend azeotrop abdestilliert^{69,71} während abs. Ethanol sukzessive zugeführt wurde. Auf eine weitere Funktionalisierung mit Methyltriethoxysilan **24** wurde allerdings verzichtet. Die Idee hinter der zusätzlichen Funktionalisierung mit diesem Silan war, dass es klein genug ist, um an oberflächliche Silanolgruppen zu knüpfen, die den Precursormolekülen aus sterischen Gründen nicht zugänglich sind. So sollte eine möglichst große Anzahl an Silanolgruppen kondensiert werden, damit sie die anionische Polymerisation nicht abbrechen. Wie aus Kapitel 4.4.1 hervorgeht, verbleiben trotz der zusätzlichen Silanisierung und des gewissenhaften Lösungsmittel-austauschs protische Gruppen in der Dispersion, die eine anionische Polymerisation ohne vorherige Deaktivierung mittels *n*-BuLi unmöglich machen. Dadurch dass in jedem Fall eine Deaktivierung stattfinden muss, ist es nicht zwingend notwendig, die größtmögliche Anzahl an Silanolgruppen in einer Kondensationsreaktion umzusetzen. Diese können auch später durch die Zugabe von *n*-BuLi deaktiviert werden. In Schema 30 ist beispielhaft die Immobilisierung des Precursormoleküls **11** dargestellt.



Schema 30: Immobilisierungsreaktion des Precursormoleküls **11** auf der Oberfläche von 50 nm Silikapartikeln.

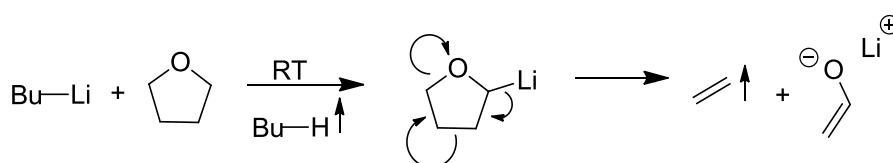
Um überschüssiges Silan zu entfernen, das nicht an die Oberfläche der Primärpartikel gebunden ist, wurde eine Dialyse gegen Ethanol durchgeführt. Im Fall der mit dem Precursorsilan **12** funktionalisierten Silikapartikel konnte so auch das bei der Silansynthese entstandene Nebenprodukt, das aufgrund fehlender Ethoxygruppen nicht an die Oberfläche gebunden werden kann, abgetrennt werden. Anschließend wurde wie im Fall der mit dem Precursorsilan **10** oberflächlich funktionalisierten Partikel der Lösungsmittelaustausch von Ethanol zu Toluol durchgeführt. Die Dispersion wurde aufkonzentriert, entgast und in der Glove Box mit Cyclohexan verdünnt. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten und Deaktivierung aller protischen Gruppen erfolgte auch hier durch die Zugabe von *n*-BuLi (Schema 31).



Schema 31: Aktivierung der Precursorfunktionalitäten der mit dem Precursorsilan **11** oberflächlich funktionalisierten 50 nm Silikapartikel. Simultan findet eine Deaktivierung aller protischen Gruppen statt.

Im Gegensatz zur Aktivierung des Precursorsilans **10** kommt es hier bei der Aktivierung nicht zu einem Halogen-Metall-Austausch. Wie schon bei der Aktivierung der auf Siliciumwafern

oberflächlich gebundenen Precursormoleküle wurden hier im Aktivierungsschritt die DPE-Einheiten durch einen nucleophilen Angriff des Butylrests zu DPHLi-Einheiten umgesetzt. Durch die dabei entstandenen delokalisierten π -Elektronensysteme der anionischen Diphenylhexyl-Einheiten kam es zu einer Verfärbung des Reaktionssystems. Je nach Konzentration der vorliegenden anionischen Spezies konnte dabei eine Verfärbung zu gelb, orange oder rot beobachtet werden. Im Fall der aktivierten Precursormoleküle auf Siliciumoberflächen konnte hingegen kein Farbschimmer an der Waferoberfläche festgestellt werden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass hier im Unterschied zu den aktivierten Precursormolekülen auf Siliciumoberflächen eine deutlich höhere Konzentration an oberflächlich gebundenen aktivierten Precursormolekülen vorliegt. Die aktivierten DPHLi-Einheiten weisen eine erhöhte Stabilität gegenüber dem Initiator n -BuLi auf. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, kommt es durch n -BuLi zur Spaltung von THF, wobei n -BuLi als Butan die Reaktionslösung verlässt (Schema 32).



Schema 32: Spaltung des Lösungsmittels THF durch n -BuLi. Das Reagenz n -BuLi verlässt die Reaktionslösung als Butan.

Diphenylhexyl-Anionen greifen aufgrund ihrer geringen Reaktivität THF nicht an. Die Idee zur Verwendung von DPE-Precursormolekülen beruhte auf der Annahme, dass die Aktivierung dieser sowie die Deaktivierung aller protischen Gruppen in einem Überschuss an n -BuLi durchgeführt werden kann und im Anschluss alle überschüssigen n -BuLi-Moleküle durch die Zugabe von THF vernichtet werden können. Somit sollte nach der Vernichtung aller überschüssigen n -BuLi-Moleküle eine Polymerisation ausschließlich von der Oberfläche der funktionalisierten Partikel möglich sein. Dies hat den großen Vorteil, dass auf eine langwierige Titration verzichtet werden kann. In Tabelle 16 sind die verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgelistet unter denen der Abbau des Initiators n -BuLi in einer Dispersion mit funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln untersucht wurde.

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen für die Vernichtung des überschüssigen Initiators *n*-BuLi vor der OiaP ausgehend von mit dem Precursorsilan **11** und **12** funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln. Ab Probe **24** wurde THF schon zu Beginn bei -40°C zu gegeben, die Reaktionslösung ca. 15 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, aufgetaut und entsprechend den angegebenen Zeiten bei RT gerührt.

Probe	Menge Partikel [mg]	Menge <i>n</i> -BuLi 2,5M [mL]	Menge THF [mL]	Reaktionszeit [h]
20	300	0,5	0,15	1
21	300	0,5	1,5	3
22	150	0,25	0,75	72
23	300	0,5	3	45
24	300	0,5	15	5,5
25	200	0,3	10	8
26	200	0,3	10	24

Aus Tabelle 16 ist zu entnehmen, dass die Menge an THF sukzessive erhöht sowie die Reaktionszeit verlängert wurde. Ab Probe **24** wurde THF auf -40°C gekühlt, die Partikel und *n*-BuLi zugegeben und die Reaktionslösung ca. 15 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Auftauen wurde die Reaktionslösung entsprechend der angegebenen Zeiten bei RT gerührt. Die Polymerisation wurde aufgrund der hohen Menge an THF ebenfalls bei -40°C durchgeführt, um ein Durchgehen der Reaktion zu verhindern. Trotz einer Reaktionszeit von 24 Stunden und 10 mL THF bei einer *n*-BuLi-Zugabe von 0,3 mL konnte ein vollständiger Abbau der überschüssigen *n*-BuLi-Moleküle nicht erreicht werden. Im Polymerisationsschritt kam es immer zur Bildung von freiem Polymer. Somit musste festgestellt werden, dass diese Alternative keine attraktive Lösung zur Vermeidung von freiem Polymer darstellt. Aus diesem Grund wurde wieder auf die Idee der Titration zurückgegriffen.

Die Sensibilität der OiaP konnte in vorherigen Versuchen beobachtet werden. Bei den Proben **8**, **10** und **11** kam es trotz identischer Reaktionsbedingungen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen. Diese Abweichungen lassen sich auf die Entnahme eines bestimmten Volumens an Dispersion und die Zugabe an *n*-BuLi zurückführen. Um zu gewährleisten, dass die größtmögliche Anzahl an Precursorfunktionalitäten aktiviert und gleichzeitig ein Überschuss an *n*-BuLi vermieden wird, wurde nun jeder Ansatz für sich titriert. Erste Titrationsversuche wurden mit einer Lösung bestehend aus *n*-BuLi in THF durchgeführt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass es bei der Zugabe von *n*-BuLi zu einer augenblicklichen Deaktivierung protischer Gruppen kommt und die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten erst im Anschluss an eine vollständige Deaktivierung stattfindet. Es wurde angenommen, dass die Aktivierung aufgrund des entstehenden delokalisierten π -Elektronensystems des DPHLi durch eine Färbung der Reaktionslösung angezeigt wird. Wie aber bekannt ist, reagieren nicht alle protischen Gruppen umgehend mit dem Reagenz *n*-BuLi. Es befinden sich protische Gruppen innerhalb der Partikel, die langsam an die Partikeloberfläche diffundieren. Diese protischen Gruppen können schon aktivierte Precursorfunktionalitäten durch Protonierung deaktivieren. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten und die Deaktivierung protischer Gruppen verlaufen hier simultan.

Bei der Titration mittels BuLi-Lösung konnte daher keine Färbung der Reaktionslösung festgestellt werden. Folglich wurde wieder auf eine Titration mit einer DPHLi-Lösung zurückgegriffen. Aufgrund ihrer Stabilität und ihres sterischen Anspruchs ist nicht davon auszugehen, dass die DPHLi-Moleküle der THF-Lösung die Precursorfunktionalitäten aktivieren. Somit kann zunächst die Deaktivierung der protischen Gruppen vollständig abgeschlossen werden, bevor durch die Zugabe von *n*-BuLi die Precursorfunktionalitäten aktiviert werden. Wichtig bei der Verwendung einer DPHLi-Lösung ist, dass es sich um eine Lösung aus je 1 eq. DPE und 1 eq. *n*-BuLi handelt. Ist ein Überschuss an *n*-BuLi vorhanden, kann es wie oben beschrieben bereits während der Deaktivierung der protischen Gruppen zu einer Aktivierung der Precursorfunktionalitäten kommen. Ist hingegen ein Überschuss an DPE vorhanden, werden bei der anschließenden *n*-BuLi Zugabe diese sich frei in Lösung befindenden DPE-Moleküle ebenfalls aktiviert. Somit kommt es bei der OiaP wieder zu einem simultanen Wachstum freier Polymerketten. Um zu gewährleisten, dass eine exakte 1:1 Lösung hergestellt werden kann, wurde zunächst der exakte Gehalt an *n*-BuLi nach GILMAN *et al.*¹⁸⁶ bestimmt.

Zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Menge des Precursormoleküls auf 0,14-1,5 Precursormoleküle/nm² reduziert. Das Precursormolekül wurde jetzt nicht mehr bei der Immobilisierung auf der Oberfläche in die Reaktionslösung gespritzt, sondern verdünnt in 10 mL Ethanol langsam bei 60°C zugetropft. Beide Schritte dienen der Sicherstellung, dass es zu keiner Sekundärnukleation kommt.

Nach all diesen Erkenntnissen wurden mit dem Precursorsilan **12** funktionalisierte Silikanopartikel sorgfältig mit einer 1:1 *n*-BuLi/DPE-Lösung zur Deaktivierung der protischen Verunreinigungen titriert. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten erfolgte im Anschluss durch die Zugabe von *n*-BuLi. Die erfolgreiche Aktivierung der Precursorfunktionalitäten konnte optisch an der Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach ca. 5 Minuten wurde das Monomer Styrol zur Reaktionslösung gegeben und ca. 3 Stunden gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde Methanol zugegeben. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindizes PDI gefropften Polystyrols, das ausgehend von mit dem Precursorsilan **12** funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurde. Die protischen Verunreinigungen wurden in jedem Ansatz durch eine Titration mit einer 1:1 *n*-BuLi/DPE-Lösung deaktiviert. Im Anschluss wurden die Precursorfunktionalitäten durch die Zugabe von *n*-BuLi aktiviert. Bei dieser Vorgehensweise entstanden keine freien Polymerketten. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindizes weisen auf eine bimodale Verteilung hin.

Probe	$M_{n, \text{gef.}}$ [g/mol]	$M_{w, \text{gef.}}$ [g/mol]	PDI _{gef.}
27	4.200	5.600	1,32
28	4.900	7.800	1,59
29	3.800	4.300	1,14
30	3.100	5.700	1,81*
31	3.000	4.800	1,61
32	2.300	3.200	1,40*
33	1.600	2.000	1,26*
34	2.300	3.500	1,52*
35	1.400	2.500	1,77*
36	1.900	4.300	2,32*

Bei allen in Tabelle 17 durchgeführten Polymerisationen wurden gefropfte Polymerketten ohne freies Polymer erhalten. Somit gelang es mit dieser Vorgehensweise erstmalig, gefropfte Silikapartikel mittels der OiaP darzustellen, ohne dabei simultan freie Polymerketten zu generieren. Auffällig ist jedoch, dass jede Polymerisation nur Ketten mit einem geringen Molekulargewicht liefert. Ebenso ist Tabelle 17 zu entnehmen, dass vorwiegend ein PDI > 1,30 erreicht wurde. Diese zwei Phänomene können leicht anhand der Färbung der Reaktionslösung erklärt werden. Trotz einer sorgfältigen mehrtägigen Titration mit DPHLi kommt es während der Polymerisation recht schnell zu einer Entfärbung der Reaktionslösung. Diese Entfärbung tritt unabhängig von der Anzahl der Precursormoleküle/nm² auf. Das bedeutet, dass immer noch protische Verunreinigungen vorhanden sind, die durch eine Titration nicht deaktiviert werden können. Dennoch sind sie in der Lage, während der Polymerisation an die Oberfläche zu gelangen und die Polymerisation abubrechen. Auch wenn zu Beginn der Polymerisation die Reaktionslösung orange gefärbt war, konnte im Laufe der Zeit ein Aufhellen erkannt werden, das sich bis zur Farblosigkeit fortsetzte. Im Elugramm von Probe **35** in Abbildung 43 (links) ist ein erster Abbruch der wachsenden Polymerketten deutlich an den niedermolekularen Peaks erkennbar. Sie weisen meist nur ein Molekulargewicht von wenigen Hundert g/mol auf. Auch das Molekulargewicht des Hauptpeaks ist meist so gering, dass keine Abtrennung zu dem niedermolekularen Anteil stattfindet, so dass es zu bimodalen Verteilungen kommt. Im Elugramm von Probe **28** in Abbildung 43 (rechts) ist ferner deutlich zu erkennen, dass nicht alle Ketten sofort abbrechen, ein kleiner Teil wächst weiter und führt zu einem hochmolekularen Anteil mit einem Molekulargewicht > 1.000.000 g/mol. Dieser konnte bei fast allen in Tabelle 17 durchgeführten Polymerisationen gefunden werden. Auch hier

wurden die wachsenden Ketten unregelmäßig abgebrochen, was an der trimodalen Verteilung sichtbar ist.

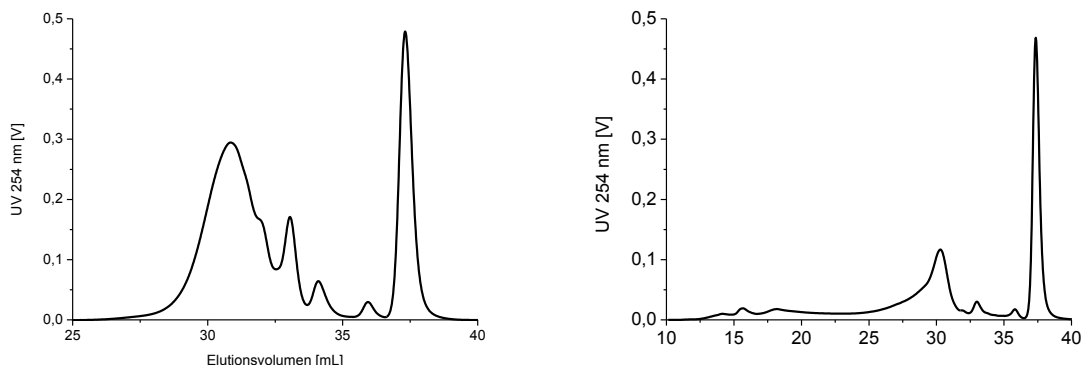


Abbildung 43: Im Elugramm von Probe **35** (links) ist deutlich ein großer Anteil niedermolekularer Ketten erkennbar. Auch das Molekulargewicht des Hauptpeaks ist so gering, dass keine Abtrennung zu dem niedermolekularen Anteil stattfinden kann. Somit kommt es zu einer bimodalen Verteilung. Das Elugramm von Probe **28** (rechts) zeigt einen kleinen Anteil hochmolekularer Ketten mit einem Molekulargewicht $> 1.000.000$ g/mol. Das bedeutet, dass nicht alle Ketten sofort abbrechen, sondern ein kleiner Teil weiterwächst. Allerdings kommt es auch hier zu unregelmäßigen Abbrüchen was durch die trimodale Verteilung deutlich wird.

Um die Vorgehensweise zur Synthese von gepfropften Partikeln weiter zu optimieren und insbesondere auf die langwierige und zeitintensive Titration mit DPHLi zu verzichten, wurde im nächsten Schritt zur Deaktivierung protischer Gruppen ein Überschuss an DPHLi zur Reaktionslösung gegeben. Diese wurde mindestens 24 Stunden bei RT gerührt. Im Anschluss wurden mit einer verdünnten Methanol-Lösung alle überschüssigen DPHLi-Moleküle protoniert, so dass sie keinen Einfluss auf die OiaP nehmen können. Der Endpunkt der Titration ist gut an der Entfärbung der Reaktionslösung erkennbar. Die Rücktitration mit einer verdünnten Methanol-Lösung bietet gegenüber der Titration mit DPHLi den Vorteil, dass sie zügig durchgeführt werden kann. Die Precursormoleküle wurden nach der Deaktivierung des überschüssigen DPHLi durch die Zugabe von *n*-BuLi aktiviert und die Polymerisation durch die Zugabe des Monomers Styrol gestartet. In Tabelle 18 sind die Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindices PDI des gepfropften Polystyrols dargestellt, das mit Hilfe einer Rücktitration mit einer verdünnten Methanol-Lösung synthetisiert wurde.

Tabelle 18: Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindizes PDI gefropften Polystyrols, das ausgehend von mit dem Precursormolekül **12** funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln mit Hilfe der OiaP synthetisiert wurde. Die Vernichtung protischer Gruppen erfolgte durch einen Überschuss an DPHLi, der im Anschluss durch eine Rücktitration mit einer verdünnten Methanol-Lösung vernichtet wurde. Die Initiierung der Precursorfunktionalitäten wurde durch die Zugabe von *n*-BuLi hervorgerufen. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindizes weisen auf eine multimodale Verteilung hin.

Probe	$M_{n, \text{gef.}}$ [g/mol]	$M_{w, \text{gef.}}$ [g/mol]	PDI _{gef.}
37	2.900	4.000	1,40
38	1.400	1.800	1,27*
39	2.200	3.800	1,75*
40	1.700	3.400	2,00*
41	1.500	4.700	3,07*
42	1.000	4.400	4,43*
43	1.000	3.400	3,49*
44	3.200	3.900	1,24*
45	3.500	6.200	1,76*
46	1.000	5.900	5,76*
47	4.800	10.300	2,16*
48	4.600	12.100	2,62*

Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, konnten auch mit dieser verbesserten Methode erfolgreich Polystyrol-gepfropfte Silikapartikel ohne freies Polymer synthetisiert werden. Allerdings weisen die Polymere ein noch niedrigeres Molekulargewicht gegenüber den Polymeren in Tabelle 17 auf. Eine Trennung des Hauptpeaks zu den niedermolekularen Anteilen ist in vielen Fällen nicht mehr möglich. Ebenso ist der Anteil der niedermolekularen Komponente bei den meisten Proben erheblich größer als es bei den gepfropften Polymeren in Tabelle 17 der Fall ist. Des Weiteren weisen die wenigsten Proben in Tabelle 18 einen hochmolekularen Anteil auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es bei der Rücktitration mit einer verdünnten Methanol-Lösung während der Polymerisation schneller zu Kettenabbrüchen kommt als bei den mit DPHLi titrierten Proben.

Diese Ergebnisse der OiaP ausgehend von mit dem Precursorsilan **12** funktionalisierten Silikapartikeln stehen im Einklang mit den Ergebnissen der OiaP ausgehend von Siliciumwafern und ausgehend von mit dem Precursormolekül **10** funktionalisierten Silikapartikeln. Um gepfropfte Polymere mit einem höheren Molekulargewicht zu synthetisieren, muss gezielt ein gewisser Anteil an freiem Initiator zugesetzt werden. Bei der Polymerisation werden dann wie im Fall der OiaP ausgehend von mit dem Precursormolekül **10** funktionalisierten Silikapartikeln nicht nur die gepfropften Polymerketten abgebrochen, sondern auch die freien Ketten. So kann ein Teil der gepfropften Polymerketten weiterwachsen.

4.4.3. Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Silikapartikel in einem guten Lösungsmittel mittels DLS-, SAXS- und SANS-Messungen

Die Konformation der gepfropften Polystyrolketten auf der Silikaoberfläche wurde mit Hilfe von DLS-, SAXS- und SANS-Messungen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Kim vom Arbeitskreis von Herrn Prof. Stühn untersucht. Um quantitative Aussagen über die Polymerschicht der gepfropften Partikel treffen zu können, mussten zuvor die Radien der reinen als auch der Oberflächen-funktionalisierten Silikapartikel bestimmt werden. Die hier untersuchten funktionalisierten Silikapartikel wurden mit dem Precursorsilan (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** behandelt. Es wurden drei verschiedene gepfropfte Polymerproben hinsichtlich ihrer Kettenkonformation untersucht, Proben **3-5**. Die Polymere aller drei Proben wurden ausgehend von einem Batch funktionalisierter Silikapartikel mit Hilfe der OiaP aufgebracht. Die drei Proben unterscheiden sich somit nur hinsichtlich ihrer Schale, der Kern ist der gleiche.

Reine und Oberflächen-funktionalisierte Partikel

Zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius R_h mittels DLS wurde eine Konzentrationsreihe dispergierter Partikel in dem Lösungsmittelgemisch Ethanol/Wasser (7:3) hergestellt, und die Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ bei verschiedenen Streuwinkeln 2θ zwischen 50° und 130° gemessen. In Abbildung 44 ist die Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ in Abhängigkeit der Korrelationszeit τ für die Konzentration $c = 0,08$ Gew.% reiner Silikapartikel dargestellt.

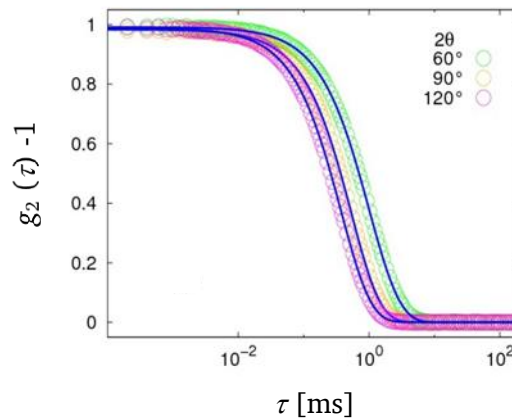


Abbildung 44: Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ einer 0,08 Gew.%igen Silikadisersion in Ethanol/Wasser (7:3) in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ . Die reinen Silikapartikel wurden bei den Streuwinkeln 60° , 90° und 120° gemessen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Fits, die mit der Kumulanten-Analyse erhalten wurden.¹⁸⁷

Mit Hilfe von Gleichung 19 konnte aus der Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ eine Exponentialfunktion angepasst werden. Diese Exponentialfunktionen sind bei verschiedenen Streuwinkeln für die Dispersion der Konzentration $c = 0,08$ Gew.% in Abbildung 44 mittels der durchgezogenen Linien abgebildet.

$$g_2(\tau) = B + \beta \exp(-2\Gamma\tau) \left[1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 \dots \right] \quad (19)$$

μ_2 = Varianz,

μ_3 = Asymmetrie der Partikelgrößenverteilung,

B = Basislinienfaktor ≈ 1

Die Abfallrate Γ korreliert nach Gleichung 20 direkt mit dem Diffusionskoeffizienten D

$$\Gamma = Dq^2 \quad (20)$$

mit

$$q = \frac{4 \pi n \sin(\theta)}{\lambda} \quad (21)$$

n = Brechungsindex des Lösungsmittels,

λ = Wellenlänge des Lasers

Abbildung 45 zeigt eine Auftragung der Abfallrate Γ in Abhängigkeit von q^2 für die reinen (grün) und die mit dem Precursorsilan (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** funktionalisierten (rot) Silikapartikel.

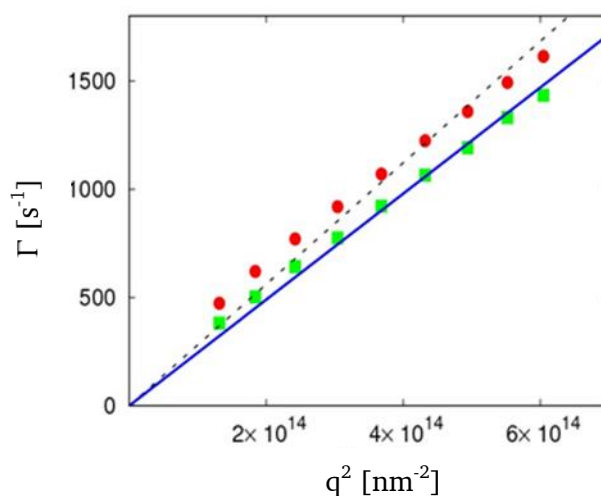


Abbildung 45: Auftragung der Abfallrate Γ in Abhängigkeit von q^2 für reine (grün) und mit dem Precursorsilan (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** funktionalisierte Silikapartikel. Die Linien stellen den Fit zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D dar. Die Abweichungen bei kleinen q -Werten sind wahrscheinlich der nicht ganz sphärischen Form der Partikel geschuldet.¹⁸⁷

Wie nach Gleichung 20 erwartet, besteht eine lineare Beziehung zwischen der Abfallrate Γ und q^2 . Somit konnte der Diffusionskoeffizient D für jede Konzentration durch einen Fit bestimmt werden. Der effektive hydrodynamische Radius R_h ließ sich schließlich mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung in Gleichung 22 für jede Konzentration berechnen.

$$R_h = \frac{k_B T}{6 \pi n D} \quad (22)$$

Durch eine Extrapolation zur Konzentration null konnte ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 38,3 \pm 1,1$ nm für die reinen und $R_h = 35 \pm 0,8$ nm für die funktionalisierten Silikapartikel erhalten werden. Der kleinere Radius der funktionalisierten Partikel ist auf die Oberflächenstruktur der Partikel zurückzuführen. Die kleinere Anzahl an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der funktionalisierten Partikel führt zu einer schnelleren Bewegung der Partikel und somit zu einem kleineren hydrodynamischen Radius R_h .

Die Messungen der reinen und funktionalisierten Silikapartikel mittels SAXS wurden bei einer Konzentration von $c = 0,2$ Gew.% in Ethanol/Wasser (7:3) durchgeführt (Abbildung 46).

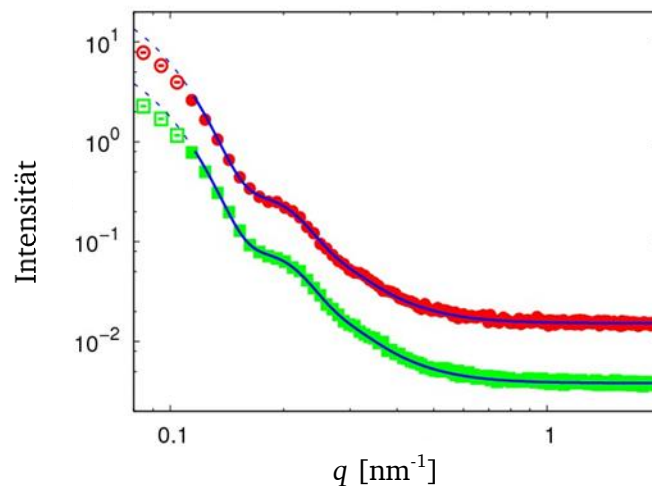


Abbildung 46: SAXS-Ergebnisse der Messungen reiner (grün) und funktionalisierter (rot) Silikapartikel einer 0,2 Gew.%igen Dispersion in Ethanol/Wasser (7:3). Zur Übersichtlichkeit wurde die Kurve der funktionalisierten Partikel verschoben. Beide Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten und wurden mittels eines Modells für sphärische Partikel gefittet (durchgezogene Linien). Die nicht ausgefüllten Symbole wurden nicht in den Fit mit einbezogen.¹⁸⁷

Wie in Abbildung 46 ersichtlich, ähneln sich die Steuergenergebnisse der reinen (grün) und funktionalisierten (rot) Silikapartikel. Beide Kurven zeigen die Eigenschaft einer Streuung einzelner Partikel mit einer Schulter, die von intrapartikulärer Interferenz herrührt. Bei intrapartikulärer Interferenz handelt es sich um Interferenzen der gestreuten Wellen, die durch Messungen an unterschiedlichen Stellen eines einzelnen Partikels auftreten. Für den Fit wurde daher ein Modell für sphärische Partikel genutzt, das den Kurvenverlauf gut wiedergibt. Mit diesem Fit wurde ein mittlerer Radius von $R \sim 26$ nm für beide Systeme gefunden, der weit unter dem mit Hilfe von DLS bestimmten hydrodynamischen Radius R_h liegt.

Da die Polystyrol-gepfropften Partikel entsprechend ihrer Polymerschale in THF charakterisiert werden, wurden die funktionalisierten Partikel ebenfalls in THF vermessen. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse von SAXS- und SANS-Messungen funktionalisierter Silikapartikel einer 0,5 Gew.%igen Dispersion in deuteriertem THF.

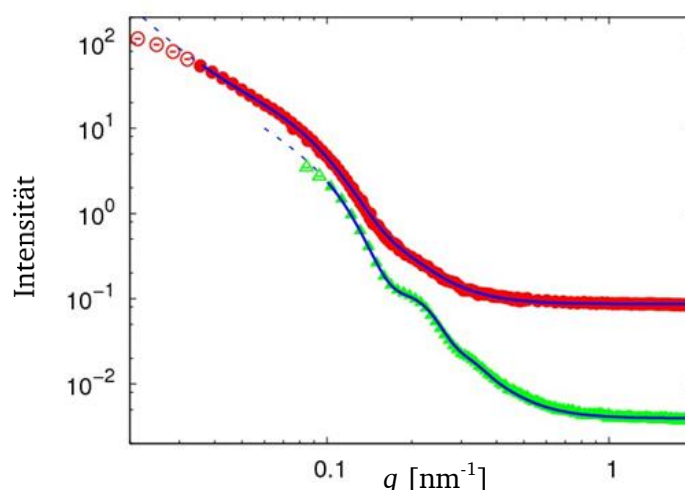


Abbildung 47: SAXS- (grün) und SANS- (rot) Daten funktionalisierter Partikel gemessen in deuteriertem THF (0,5 Gew.%). Die durchgezogenen Linien beschreiben den Fit, wobei die nicht ausgefüllten Symbole nicht mit einbezogen wurden. Die SANS-Messung deckt einen weiteren q -Bereich ab, wohingegen die SAXS-Messung eine bessere Auflösung zeigt.¹⁸⁷

Die Daten der SANS-Messung (rot) erstrecken sich zu viel kleineren q -Werten und zeigen die Existenz von Aggregaten in der Probe. Die Streukurve der SAXS-Messung (grün) hingegen besitzt eine bessere Auflösung, welche an der deutlich hervorgehobenen Schulter sichtbar ist. Die durch den Fit (durchgezogene Linie) erhaltene Partikelgröße beträgt für die SAXS-Messung $R \sim 25,6$ nm und für die SANS-Messung $R \sim 23,3$ nm. Damit ist der für die SAXS-Messung erhaltene Wert in deuteriertem THF übereinstimmend zu dem Wert in Ethanol/Wasser. Der etwas kleinere Wert der SANS-Messung kann eine Ursache der eher großen Wellenlängenverteilung des KWS-2 sein,¹⁸⁸ dennoch wird dieser Wert für den Fit der gepfropften Partikel verwendet.

Polystyrol-gepfropfte Silikapartikel

Nachdem die Radien der Oberflächen-funktionalisierten Silikapartikel bestimmt wurden, konnten nun die Radien der Polystyrol-gepfropften Partikel analysiert werden. Die Dicke der Polymerschicht ergibt sich aus der Differenz beider Radien. Über das Molekulargewicht M_w , das durch GPC-Messungen ermittelt wurde, konnten Rückschlüsse auf die Konformation der Polymerketten gezogen werden.

In Tabelle 19 sind die Molekulargewichte M_n , M_w und die Polydispersitätsindizes PDI der freien sowie gepfropften Polymere dargestellt, die im Folgenden hinsichtlich ihrer Konformation mit Hilfe von DLS-, SAXS- und SANS-Messungen untersucht wurden. Die Pfropfdichte σ wurde anhand von TGA-Messungen (Kapitel 4.4.1) bestimmt.

Tabelle 19: Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindizes PDI sowie Ppropfdichten σ der drei Proben, die hinsichtlich ihrer Kettenkonformation untersucht wurden. Die Ppropfdichte σ wurde mittels TGA-Messung bestimmt. Bei Probe **3** konnte nicht genügend gepropft Material zum Ätzen und somit zur Analyse des gepropften Polymers isoliert werden. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindizes weisen auf eine bimodale Verteilung hin.

Probe	$M_{n,gepf.}$ [g/mol]	$M_{w,gepf.}$ [g/mol]	$PDI_{gepf.}$	$M_{n,frei}$ [g/mol]	$M_{w,frei}$ [g/mol]	PDI_{frei}	σ [Ketten nm ⁻²]
3	-	-	-	15.200	17.200	1,13	-
4	20.500	25.400	1,24*	29.300	31.800	1,09	0,032
5	32.400	42.000	1,30*	49.400	55.200	1,12	0,015

Die Bestimmung des hydrodynamischen Radius R_h der gepropften Partikel erfolgte analog der reinen und funktionalisierten Partikel in THF (0,02 Gew.%). Nach Subtraktion des hydrodynamischen Radius R_h der funktionalisierten Partikel ergaben sich für die Schichtdicke der Polymerschicht D_h der drei Proben die in Tabelle 20 abgebildeten Werte.¹⁸⁷

Wie Tabelle 20 zu entnehmen ist, konnte mit Hilfe der DLS-Methode nicht nur eine Polymerschicht auf den Silikapartikeln ausgemacht werden, sondern es konnte auch festgestellt werden, dass die Schichtdicke D_h mit zunehmendem Molekulargewicht M_w ansteigt.

Die SAXS-Messungen hingegen eignen sich nicht zur Bestimmung einer polymeren Schale. Da die Elektronendichte der Polymerschicht ähnliche Werte wie die des umgebenden Lösungsmittels THF-d₈ aufweist, fehlt der nötige Kontrast zwischen Polymer und Lösungsmittel. Daher kann mit Hilfe von SAXS-Messungen lediglich der Radius R des Silikakerns, dessen Elektronendichte einen ausreichenden Kontrast zur Elektronendichte des Lösungsmittels aufweist, bestimmt werden. Tatsächlich sind die SAXS-Daten der gepropften Partikel kompatibel mit dem Modell für sphärische Partikel.¹⁸⁷ Der Radius $R \sim 26,2$ steht im guten Einklang mit den Werten der funktionalisierten Partikel.

Die Interpretation der Daten aus den SANS-Messungen gestaltete sich etwas komplizierter. Wie aus Abbildung 48 hervorgeht, kommt es hier zu einer Veränderung der Intensität in Abhängigkeit von q . Die steile Abnahme der Intensität bei kleinen q -Werten wird von einer Abhängigkeit $\sim 1/q^2$ bei größeren q -Werten abgelöst. Diese Änderung der Intensität in Abhängigkeit von q ist ein Hinweis auf die Anwesenheit einer Polymerschale.

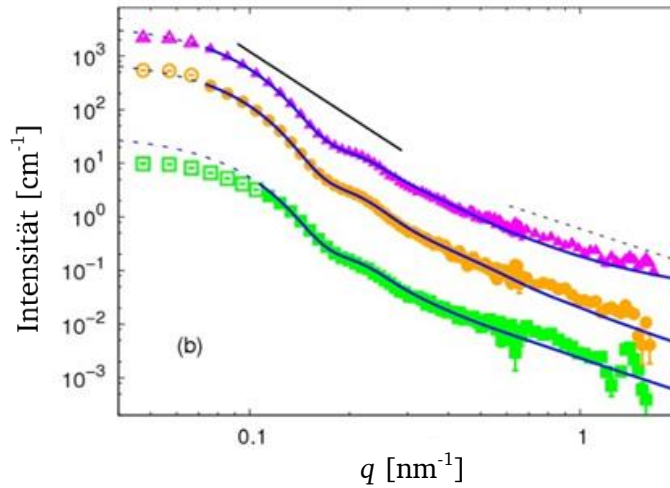


Abbildung 48: SANS-Daten der gepfropften Silikapartikel dispergiert in THF- d_8 ($c = 0,2$ Gew.%). Für den jeweiligen Fit (Probe 1: grün, Probe 2: gelb, Probe 3: rot) wurde ein Konzentrationsprofil mit einer Debye-Funktion überlagert. Die offenen Symbole wurden nicht bei der Datenanalyse berücksichtigt. Die geraden Linien demonstrieren eine q^4 Abhängigkeit für kleine und eine q^2 Abhängigkeit für große q -Werte. Zur Übersichtlichkeit wurden die Kurven der Proben 2 und 3 verschoben.¹⁸⁷

Aufgrund der Polymerschale konnte das einfache Modell der sphärischen Kugel für den Fit nicht mehr angewandt werden. Auch das erweiterte Kern-Schale-Modell mit einer Schale konstanter Dichte beschreibt nicht den beobachteten Kurvenverlauf, da dieses Modell nicht in der Lage ist, die Intensitätsabhängigkeit $\sim 1/q^2$ für große q -Werte wiederzugeben. Um den vollständigen q -Bereich abzudecken, wurden zwei Modelle überlagert.¹⁸⁷ Die Veränderung der Dichte innerhalb der Polymerschicht wurde mit Hilfe eines Konzentrationsprofils beschrieben, während detaillierte Informationen über die Konformation der gepfropften Polymerketten bei hohen q -Werten durch eine Debye-Funktion angenähert wurden. Neben der Polymerschichtdicke Δ konnten dank dieser Überlagerung der zwei Modelle ebenso die Pfropfdichten σ der gepfropften Silikapartikel bestimmt werden. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der SANS-Messungen sowie der SAXS-, DLS- und TGA-Messungen gegenübergestellt. Der Gyrationradius R_g freier Polystyrolketten wurde wie schon in Kapitel 4.3.3 mittels Gleichung 13 berechnet.¹⁷¹

$$R_g = (0,0125)M_w^{0,595} \text{ (nm)} \quad (13)$$

Tabelle 20: Gegenüberstellung der Ergebnisse der SAXS-, SANS-, DLS- und TGA-Messungen der Proben 3-5. Zur Bestimmung der Polymerschichtdicke Δ wurde für alle Proben der Radius des Silikakerns $R = 23,3$ nm, der durch SANS-Messungen der funktionalisierten Partikel erhalten wurde, verwendet. Der Gyrationsradius R_g freier Polymerketten wurde mit Hilfe von Gleichung 13 berechnet.

Probe	SAXS	SANS		DLS	R_g	TGA
	R [nm]	Δ [nm]	σ [Ketten nm ⁻²]	D_h [nm]	[nm]	σ [Ketten nm ⁻²]
3	$27 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,3$	0,015	$15,3 \pm 1,5$	4,2	-
4	$26,2 \pm 0,1$	$13,4 \pm 0,03$	0,02	$20,9 \pm 1,1$	5,2	0,032
5	$25,8 \pm 0,1$	$17,4 \pm 0,06$	0,01	$25,8 \pm 1$	7,0	0,015

Neben den bereits beschriebenen größeren Kernradien R der SAXS-Messungen gegenüber den mit SANS gemessenen Radien R ist Tabelle 20 zu entnehmen, dass die Polymerschichtdicke D_h der DLS-Messungen ungefähr im Größenbereich des Kernradius R_h liegt und damit die mit SANS gemessenen Schichtdicken Δ bei weitem überschreitet. Im Einklang mit den Ergebnissen der funktionalisierten Partikel liegen auch die mittels DLS gemessenen Polymerschichtdicken D_h um den Faktor 1,5 über den mit SANS gemessenen Werten. In Abbildung 49 sind die Polymerschichtdicken L der DLS- D_h (grün) und SANS- Δ (rot) Messungen gegen das Molekulargewicht M_w der gepfropften (Probe 4 und 5) Polymerketten aufgetragen. Für Probe 3 (offene Symbole) wurde das Molekulargewicht M_w der freien Ketten verwendet.

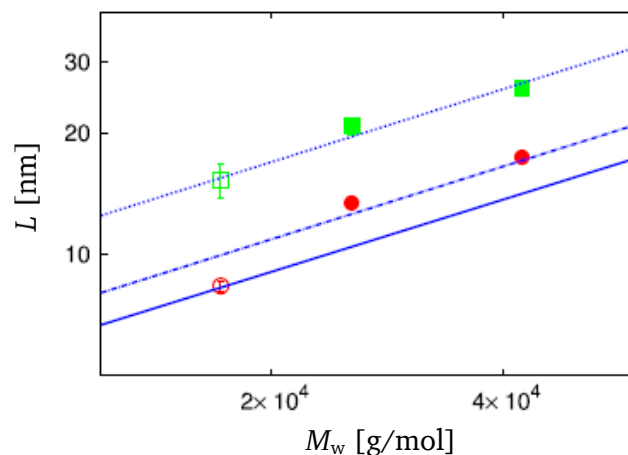


Abbildung 49: Auftragung der Polymerschichtdicken der DLS- D_h (grün) und SANS- Δ (rot) Messungen gegen das Molekulargewicht M_w der gepfropften (Probe 4 und 5) bzw. freien Polymerketten (Probe 3, offene Symbole). Die mittels DLS erhaltenen Schichtdicken D_h überragen die Schichtdicken Δ aus den SANS-Messungen um den Faktor 1,5. Dennoch folgt bei beiden Messmethoden wie auch bei den freien Polystyrolketten ($2 R_g$, durchgezogene blaue Linie) die Änderung der Schichtdicke L mit dem Molekulargewicht M_w demselben Gesetz.¹⁸⁷

Trotz der auftretenden Abweichungen der Polymerschichtdicken L zwischen den unterschiedlichen Messmethoden ist in Abbildung 49 deutlich erkennbar, dass die Änderung der Schichtdicke L mit dem Molekulargewicht M_w in beiden Fällen demselben Gesetz folgt: $L \propto M_w^{0,6}$. Diese Abhängigkeit der Schichtdicke L zum Molekulargewicht M_w ist wie in Kapitel 3.1.2 be-

schrieben bei sphärischen Oberflächen ein Hinweis auf einen *halbverdünnten* Zustand (Semi-dilute Polymer Brush, SDPB). Ebenso ist in Abbildung 49 der nach Gleichung 13 berechnete zweifache Gyrationradius $2 R_g$ freier Polystyrolketten in einem guten Lösungsmittel gegen das Molekulargewicht M_w aufgetragen (durchgezogene blaue Linie). Es ist ersichtlich, dass auch die Änderung des zweifachen Gyrationradius $2 R_g$ mit dem Molekulargewicht M_w demselben Gesetz folgt. Die Schichtdicken der mit SANS bestimmten gepfropften Polymerketten liegen leicht über den Werten des zweifachen Gyrationradius, was eine SDPB-Konformation der gepfropften Polymerketten bestätigt. Die Abweichungen bei Probe **3** sind auf den Umstand zurückzuführen, dass hier die Molekulargewichte M_w der freien Polystyrolketten aufgetragen wurden. Diese sind in der Regel etwas größer als die der gepfropften Polymerketten.

Tabelle 20 ist des Weiteren zu entnehmen, dass die mittels SANS-Messungen ermittelten Pfropfdichten σ im guten Einklang mit den aus TGA-Messungen erhaltenen Pfropfdichten σ stehen.

4.4.4. Analyse gepfropfter Polystyrolpartikel in einer Polystyrolmatrix

Zur Analyse der Konformation gepfropfter Polymerketten in einer Polymermatrix desselben Polymers wurden die Schichtdicken der gepfropften Polymerketten von Probe **4** in deuterierten Polystyrolmatrizes untersucht. Die einzelnen Polystyrolmatrizes unterschieden sich in der Kettenlänge des Matrixpolymers. Das bedeutet, es wurde ausschließlich der Einfluss des Molekulargewichtes freier Polystyrolketten $M_{w, \text{frei}}$ auf die Konformation der gepfropften Ketten berücksichtigt, die Abhängigkeit der Pfropfdichte σ wurde außer Acht gelassen. In Tabelle 21 sind die Molekulargewichte $M_{w, \text{frei}}$ der Matrixpolymere aufgelistet. Um einen ausreichenden Kontrast zwischen den gepfropften und freien Polymerketten zu gewährleisten, wurde aufgrund des Unterschiedes der Streulängendichte zwischen protonierten und deuterierten Polystyrolketten deuteriertes Polystyrol als Polymermatrix gewählt.

Tabelle 21: Gewichtsmittlere Molekulargewichte der verschiedenen Matrixpolymere $M_{w, \text{frei}}$, die zur Untersuchung der Konformation der gepfropften Polymerketten der Probe **4** in einer Polystyrolmatrix eingesetzt wurden. Ebenso sind die Polydispersitätsindizes PDI sowie die Quotienten aus den Molekulargewichten der freien und dem Molekulargewichten der gepfropften Polymerketten $M_{w, \text{frei}}/M_{w, \text{gepf.}}$ dargestellt.

$M_{w, \text{frei}}$ [g/mol]	PDI	$M_{w, \text{frei}}/M_{w, \text{gepf.}}$
16.400	1,05	0,6
21.600	1,07	0,9
32.400	1,06	1,3
40.900	1,09	1,6
118.200	1,15	4,7

Um die Wechselwirkung der Partikel untereinander zu minimieren, wurden Komposite mit nur 1 Gew.% gepfropfter Partikel hergestellt. Dazu wurden die gepfropften Silikapartikel zunächst mit dem entsprechenden Matrixpolymer in THF dispergiert und für eine Stunde im

Ultraschallbad behandelt. Zur Entfernung des Lösungsmittels wurde die Dispersion anschließend 24 Stunden an Luft und danach 24 Stunden im Vakuumofen bei 135°C getrocknet. Die Polymerfilme wurden mit einer hydraulischen Presse (Weber Pressen) bei einer Temperatur von 120°C bis zu einem Molekulargewicht $M_{w, frei} = 32.400$ g/mol bzw. bei 135°C ab einem Molekulargewicht $M_{w, frei} = 40.900$ g/mol und einem Druck von ~ 80 kN/m² generiert. Dabei entstanden Polymerfilme mit einer Dicke von $\sim 0,1$ mm.

In Abbildung 50 sind die experimentell bestimmten SAXS- und SANS-Daten Polystyrol-gepfropfter Silikapartikel (Probe 4) in den unterschiedlichen Polystyrolmatrizes aus Tabelle 21 dargestellt.

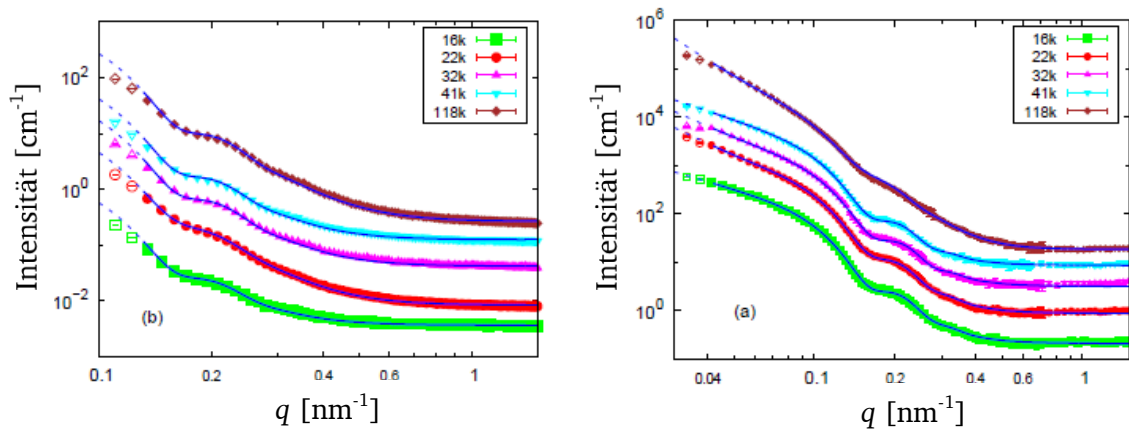


Abbildung 50: Experimentell bestimmte SAXS- (links) und SANS- (rechts) Daten Polystyrol-gepfropfter Silikananopartikel in einer Polymermatrix aus Polystyrol. Die verschiedenen Kurven geben unterschiedliche Molekulargewichte M_w der Matrixpolymere wieder und sind zur Übersichtlichkeit verschoben.¹⁸⁹ Die SAXS-Daten wurden mit dem Modell der harten Kugel gefittet, während die SANS-Daten durch eine Überlagerung der Debye-Bueche Funktion zur Beschreibung der kleinen q -Werte und dem core-step-like shell Modell für mittlere q -Werte analysiert wurden. Die offenen Symbole wurden nicht zur Analyse der Daten herangezogen.

Zur Analyse der SAXS-Daten wurde das Modell der harten Kugel herangezogen. Dieses beschreibt wie in Abbildung 50 gezeigt den Kurvenverlauf sehr gut und liefert einen mittleren Kernradius von $R \sim 26$ nm. Dieser steht im Einklang mit den mittels SAXS-Messungen erhaltenen Kernradien R funktionalisierter und gepfropfter Silikapartikel in einem guten Lösungsmittel (4.4.3) und wurde als Kernradius zur Analyse der SANS-Daten festgesetzt.

Die SANS-Daten der gepfropften Silikapartikel in den verschiedenen Matrixpolymeren unterschiedlicher Molekulargewichte M_w zeigen einen fast identischen Kurvenverlauf. Einzig der Kurvenverlauf in der Polystyrolmatrix mit einem Molekulargewicht von $M_w = 118$ kg/mol weist einen deutlichen Unterschied zu den anderen Kurven auf. Hier kommt es bei kleinen q -Werten zu einem viel größeren Anstieg der Intensität. Alle Kurven wurden durch eine Überlagerung der Debye-Bueche Funktion zur Beschreibung der kleinen q -Werte und dem core-step-like shell Modell für mittlere q -Werte gefittet. In Abbildung 51 sind die Schichtdicken der gepfropften Polymere in Abhängigkeit der Molekulargewichte M_w der Matrixpolymere dargestellt. Der Gyrationradius R_g für eine freie Polymerkette in einem Theta-Lösungsmittel wurde nach Gleichung 23 berechnet.¹⁹⁰

$$R_g = (0,0275)M_w^{0,5} \text{ (nm)} \quad (23)$$

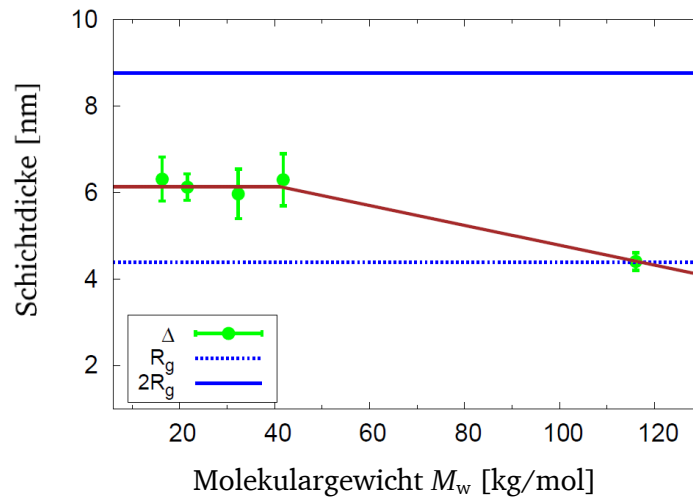


Abbildung 51: Aus den SANS-Daten ermittelte Schichtdicken der gepfropften Silikapartikel in Abhängigkeit des Molekulargewichtes M_w der Polystyrolmatrix.¹⁸⁹ Die gestrichelte Linie gibt den Gyrationradius R_g einer freien Polymerkette des Molekulargewichtes M_w der gepfropften Ketten wieder. Der zweifache Gyrationradius $2 R_g$ wird durch die blaue Linie dargestellt.

Die aus den SANS-Daten ermittelten Schichtdicken der gepfropften Polymere zeigen, dass die Schichtdicke bis zu einem Molekulargewicht von 41 kg/mol des Matrixpolymers konstant bei $\sim 6,2$ nm liegt. Erst bei einem Molekulargewicht des Matrixpolymers von 118 kg/mol geht die Schichtdicke auf ~ 4 nm zurück. Das bedeutet, dass die gepfropften Polymerketten in den Polymermatrices bis zu einem Molekulargewicht von 41 kg/mol des Matrixpolymers eine leicht gestreckte Konformation gegenüber den gepfropften Ketten in einer Polymermatrix mit einem Molekulargewicht von 118 kg/mol einnehmen. Somit kommt es wie erwartet zu einem Konformationswechsel der gepfropften Polymerketten in Abhängigkeit des Molekulargewichtes M_w der freien Polymerketten. Dieser Konformationswechsel führt zu einer Entnetzung der Schale. Der Übergang zwischen benetzten und entnetzten Partikeln tritt in diesem Fall bei einem Quotienten der Molekulargewichte der freien und der Molekulargewichte der gepfropften Polymerketten $M_{w,\text{frei}}/M_{w,\text{gepf.}}$ zwischen 1,6 und 4,7 auf. Dass es sich bei dem Konformationswechsel um eine Autophobische Entnetzung, d. h. eine Folge der verschobenen Energiebilanz zwischen der Mischungsentropie und der elastischen Komponente handelt, kann durch die in Kapitel 4.4.3 gewonnenen Ergebnisse begründet werden. In dem guten Lösungsmittel THF nehmen die gepfropften Ketten die leicht gestreckte Konformation einer SDPB ein und besitzen somit eine so hohe Pfropfdichte σ , dass eine Aggregation durch starke van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, die eine Allophobische Entnetzung kennzeichnen, ausgeschlossen werden kann. Trotz der Penetration der Polystyrolmatrix zwischen die gepfropften Polymerketten und dem damit verbundenen Aufquellen der Polymerschale bis zu einem Molekulargewicht von 41 kg/mol der freien Polymerketten ist die gefundene Schichtdicke vergleichsweise gering. Sie entspricht mit $\sim 6,2$ nm lediglich dem 1,4 fachen Gyrationradius R_g und ungefähr der halben Schichtdicke von $\sim 13,4$ nm, die in Kapitel 4.4.3 für die gepfropften Polymerketten der gleichen Probe in dem guten Lösungsmittel THF gefunden werden konnte. Die Schichtdicke von ~ 4 nm für die kollabierten Polymerketten entspricht ungefähr dem Gyrationradius R_g (gestrichelte Linie).

4.4.5. Fazit der Synthese und Charakterisierung Polystyrol-gepfropfter Silikapartikel

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmalig, Polystyrol-gepfropfte 50 und 90 nm Silikananopartikel aus dem Stöber-Prozess mit Hilfe der OiaP zu synthetisieren. Die gepfropften Polymerketten weisen einen *halbverdünnten* Zustand auf. Somit wurde die große Herausforderung einer anionischen Polymerisation ausgehend von in Ethanol dispergierten Silikapartikeln gemeistert.

Der erste Schritt zu diesem Erfolg lag in der Funktionalisierung der in Ethanol dispergierten Silikapartikel mit dem Precursormolekül (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10**. Der nächste wichtige Schritt beinhaltete den Lösungsmittelaustausch von Ethanol gegen ein für die anionische Polymerisation geeignetes Lösungsmittel. Im Folgenden wurde Ethanol abdestilliert, während der Dispersion sukzessive Toluol zugesetzt wurde. So konnte ein irreversibles Aggregieren der Partikel verhindert werden. Die Dispersion wurde anschließend eingengt, entgast und in einer Glove Box mit Cyclohexan versetzt. Ganz entscheidend zu dem Erfolg der OiaP ausgehend von der Oberfläche der funktionalisierten Silikapartikel hat der nachfolgende Titrationsprozess zur Deaktivierung protischer Gruppen beigetragen. Protische Gruppen führten zu einer Protonierung des Initiators *n*-BuLi und verhinderten so eine Polymerisation. Zur Bestimmung der Menge an protischen Gruppen wurde an einem Exempel der Dispersion eine Titration mit einer tiefrot gefärbten DPHLi-Lösung durchgeführt. Zunächst entfärbte sich die DPHLi-Lösung augenblicklich bei der Zugabe zur Silikadisersion. Im weiteren Verlauf der Titration hielt die Färbung der DPHLi-Lösung immer länger an. Dies ließ darauf schließen, dass im inneren der Partikel protische Gruppen vorhanden sind, die erst während des Titrationsprozesses langsam an die Oberfläche diffundieren. Aus der für die Titration benötigten Menge an DPHLi-Lösung wurde nun die Menge an *n*-BuLi berechnet, die im Folgenden zur Deaktivierung jeglicher protischen Gruppen der Dispersion zugesetzt wurde. Zur Vorbereitung für die OiaP wurde ein genau abgemessenes Volumen an Dispersion mit der durch die Titration bestimmten Menge an *n*-BuLi versetzt und zwölf Stunden bei RT gerührt. Zeitgleich wurde die zur Aktivierung der Precursorfunktionalitäten benötigte Menge an *n*-BuLi zugeführt, so dass die Deaktivierung der Verunreinigungen und die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten durch einen Halogen-Metall-Austausch simultan verliefen. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe des Monomers Styrol gestartet. Durch einen leichten Überschuss des Initiators *n*-BuLi wurden neben den gepfropften Polymerketten auch freie in der Dispersion gewachsene Polymere erhalten. Diese konnten mittels einer selbstgebauten Nanofiltrationsanlage oder durch Zentrifugation erfolgreich von den gepfropften Silikapartikeln getrennt werden.

Erste Anzeichen dafür, dass tatsächlich Polystyrol mittels der OiaP auf 50 und 90 nm Silikapartikel gepfropft werden konnte, lieferte die Beschaffenheit der Partikel. Die einst nach dem Trocknen glasigen Silikapartikel waren nun sandartig und nicht mehr transparent. Ferner konnte mit Hilfe von TEM-Bildern eindeutig eine Polymerschale um den Silikakern nachgewiesen werden. Um die gepfropften Polymere hinsichtlich ihres Molekulargewichtes und ihrer Molekulargewichtsverteilung zu untersuchen, wurde der Silikakern durch eine Behandlung mit Flusssäure weggeätzt. Die GPC-Analyse zeigt, dass neben dem Hauptpeak sowohl bei den gepfropften als auch freien Polymeren ein niedermolekularer Anteil vorhanden ist. Das heißt, in beiden Fällen kommt es zu Beginn der Polymerisation zu Kettenabbrüchen. Diese Kettenabbrüche kommen durch protische Gruppen zustande, die sich innerhalb der Partikel befinden und trotz einer zwölfstündigen Reaktion in *n*-BuLi nicht deaktiviert werden konnten. Nach der Monomerzugabe diffundieren diese an die Oberfläche und brechen die wachsenden Ketten ab.

Die Molekulargewichtsverteilung der freien und gepfropften Polymere weist eine deutliche Verbreiterung auf. Somit kommt es auch im weiteren Reaktionsverlauf zu einer Beeinflussung der Polymerisation durch die Partikel. Der PDI der gepfropften Polymerketten ist in den meisten Fällen leicht erhöht gegenüber dem PDI der frei gewachsenen Ketten. Dies kann ebenfalls durch protische Gruppen im Inneren der Partikel erklärt werden: Die gepfropften Polymerketten sind der Oberfläche näher und werden daher bevorzugt abgebrochen. Die Molekulargewichte der gepfropften und freien Polymere weisen eine ähnliche Größenordnung auf. Eine Beeinflussung des Kettenwachstums der gepfropften Polymerketten durch freie Polymere kann somit ausgeschlossen werden. Vielmehr entscheidend bei einer OiaP ausgehend von Silikananopartikeln aus dem Stöber-Prozess ist der Einfluss der Partikel. Zudem konnte beobachtet werden, dass es bei den freien Polymerketten während der OiaP ausgehend von funktionalisierten Silikapartikeln zu einer Verzögerung des Kettenwachstums kommt. Dies konnte auf die Bildung von Lithiumsalzen, die die Dissoziation der Polystyrylionen nahezu vollständig zurückdrängen, zurückgeführt werden.

Die Konformation der auf der Oberfläche verankerten Polystyrolketten der Proben **3-5** wurde mit DLS und SANS in dem für Polystyrol guten Lösungsmittel THF untersucht. Die mittels DLS ermittelten Schichtdicken überragen die mit Hilfe von SANS-Messungen erhaltenen Schichtdicken jeweils um den Faktor 1,5. Dennoch folgt in beiden Fällen die Änderung der Schichtdicke L mit dem Molekulargewicht M_w demselben Gesetz: $L \propto M_w^{0,6}$. Diese Änderung der Schichtdicke mit dem Molekulargewicht ist ein erster Hinweis auf Polymerketten in einem *halbverdünnten* Zustand (Semidilute Polymer Brush, SDPB). Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass die durch SANS-Messungen erhaltenen Schichtdicken einen größeren Wert als der berechnete zweifache Gyrationradius $2 R_g$ aufweisen. Die gepfropften Polymerketten liegen in einem leicht gestreckten Zustand vor. Die Ergebnisse zeigen, dass es trotz mittelmäßiger Pfropfdichten von 0,015 Ketten/nm² (Probe **3**), 0,02 Ketten/nm² (Probe **4**) und 0,01 Ketten/nm² (Probe **5**) auf sphärischen Partikeln möglich ist, SDPB zu erhalten. Die mit Hilfe der SANS-Messungen erhaltenen Pfropfdichten stehen im guten Einklang zu den mit TGA berechneten Pfropfdichten. Die Untersuchungen zur Be-/Entnetzung der Polymerschale in einer Polystyrolmatrix brachte eine Änderung der Konformation der gepfropften Ketten in Abhängigkeit des Molekulargewichtes der Matrixpolymere zum Vorschein. Die gepfropften Polymerketten nehmen in den Polystyrolmatrizes bis zu einem Molekulargewicht $M_w = 41$ g/mol eine leicht gestreckte Konformation gegenüber der Polystyrolmatrix mit dem Molekulargewicht $M_w = 118$ g/mol ein. Die bestimmte Schichtdicke entspricht hier nur noch dem Gyrationradius R_g . Somit konnte für die untersuchte Probe **4** ein Übergang der vollständigen Benetzung in den Bereich der Autophobischen Entnetzung in einer Polystyrolmatrix festgestellt werden.

Um ausschließlich eine Polymerisation ausgehend von der funktionalisierten Partikeloberfläche zu ermöglichen, wurde auf die Idee zurückgegriffen, die Polymerisation ausgehend von DPE-Precursormolekülen^{18,43,130-133} zu starten. Die Silikapartikel wurden mit einer stark reduzierten Menge an Precursormolekülen funktionalisiert. Zur Deaktivierung der protischen Gruppen wurde jeder Ansatz für sich sorgfältig mit einer 1:1 DPHLi-Lösung titriert. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten erfolgte im Anschluss durch die Zugabe von *n*-BuLi und war visuell durch die Färbung der Reaktionslösung wahrnehmbar. Allerdings kam es nach der Monomerzugabe in den meisten Fällen allmählich zu einer Entfärbung der Reaktionslösung. Das bedeutet, dass auch in diesem Fall protische Gruppen innerhalb der Partikel vorhanden waren, die durch eine gewissenhafte Titration nicht zerstört werden konnten. Dennoch waren sie in der Lage, während der Polymerisation an die Oberfläche der Partikel zu diffundieren

und so die Polymerisation zum Erliegen zu bringen. Diese Kettenabbrüche konnten durch die GPC-Analytik belegt werden. Neben nur sehr geringen Molekulargewichten weisen die gepfropften Ketten stark verbreiterte Polydispersitätsindices auf. Um gepfropfte Polymerketten mit einem höheren Molekulargewicht zu synthetisieren, ist es somit unablässig, einen gewissen Anteil an freiem Initiator zuzusetzen. So brechen während der Polymerisation nicht ausschließlich die gepfropften Polymerketten ab, sondern auch ein Teil der freien Ketten. Somit kann wie im Fall der mit dem Precursormolekül **10** funktionalisierten Partikel ein Teil der gepfropften Polymerketten weiterwachsen.

5. Zusammenfassung

Die Herausforderung, eine Methode zur Synthese Polystyrol-gepfropfter Siliciumsubstrate mittels der OiaP zu entwickeln ohne dabei auf aufwendig gestaltete Apparaturen zurückzugreifen, konnte innerhalb dieser Arbeit gemeistert werden. Als Siliciumsubstrate fanden planare Siliciumwafer und Silikananopartikel aus dem Stöber-Prozess ihren Einsatz. Ausgehend von der Oberfläche der Siliciumwafer konnten Polymerbürsten mit einer Pfropfdichte σ von 0,06 Ketten/nm² synthetisiert werden. Die gepfropften Polymerketten auf der Oberfläche der Silikananopartikel weisen mit einer Pfropfdichte σ von 0,01-0,02 Ketten/nm² einen *halbverdünnten* Zustand auf.

Der erste Schritt für eine erfolgreiche Polymerisation ausgehend von der Oberfläche war zunächst die Wahl des Precursormoleküls. Dieses musste so gewählt werden, dass es an die Oberfläche bindet sowie durch die Zugabe eines Initiators eine anionische Polymerisation startet. Hierzu wurden innerhalb dieser Arbeit die Precursormoleküle 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11**, 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** und 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE **13** synthetisiert.

Mit dem Trichlorsilan **13** gelang es, wohldefinierte Monolagen auf der Waferoberfläche zu generieren. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten sowie die Deaktivierung protischer Gruppen wurden simultan in einem Überschuss an *n*-BuLi durchgeführt. Mit Hilfe des Reaktionsgefäßes in Abbildung 22 war es möglich, im Anschluss überschüssiges Reagenz zu entfernen, so dass die Polymerisation ausschließlich von der Oberfläche erfolgen konnte. Der Erfolg der OiaP konnte durch den Anstieg des Kontaktwinkels von 59,2° eines unbehandelten auf bis zu 134,0° eines polymerisierten Wafers und durch Ellipsometriemessungen bestätigt werden. Die Messungen mittels Ellipsometrie brachten große Inhomogenitäten der Waferoberfläche zum Vorschein. Diese konnten mit Hilfe von AFM-Bildern visualisiert werden. Die exakte Bestimmung der Schichtdicke *L* erfolgte anhand von Querschnitten der AFM-Messungen. Als großer Erfolg muss hier die maximal erreichte Schichtdicke *L* von 83 nm genannt werden, die eine Steigerung der bisher maximal erreichten Schichtdicke *L* um 250% darstellt. Die Bestimmung der Gleichgewichtsschichtdicke *L_e* ermöglichte die Berechnung der Pfropfdichte σ und eine Einschätzung des Molekulargewichtes *M_n* der gepfropften Polymerketten. Für Wafer **22.2** wurde eine Pfropfdichte σ von 0,06 Ketten/nm² und ein Molekulargewicht von *M_n* = 233 kDa geschätzt. Zudem übersteigt die Gleichgewichtsschichtdicke *L_e* von Wafer **22.2** deutlich den berechneten zweifachen Gyrationradius 2 *R_g* einer freien Polymerketten mit dem Molekulargewicht *M_n* = 233 kDa. Daraus konnte geschlossen werden, dass die gepfropften Polystyrolketten auf der Oberfläche des Wafers **22.2** eine gestreckte Konformation einnehmen und als Polymerbürsten vorliegen. Des Weiteren wurden die mechanischen Eigenschaften des Polymerfilms mit Kraft-Abstands-Kurven untersucht. Bemerkenswert ist die Erkenntnis, dass es sowohl in Chloroform als auch dem polaren Lösungsmittel Wasser zu Verschlaufungen des einzelnen, kovalent an die Blattfederspitze gebundenen Polymers mit dem Polystyrolfilm kommt.

Die Funktionalisierung der Silikananopartikel aus dem Stöber-Prozess wurde in erster Instanz mit dem käuflichen Precursormolekül (3-Chloropropyl)triethoxysilan **10** durchgeführt. Ein Aggregieren der Partikel beim anschließenden Lösungsmittelwechsel konnte durch eine sukzessive Zugabe von Toluol verhindert werden. Nach dem Entgasen wurde die Dispersion in eine Glove Box eingeschleust. Somit war es möglich, alle weiteren Schritte unter einer

Schutzgasatmosphäre durchzuführen und auf aufwendige Apparaturen zu verzichten. Trotz des sorgfältig durchgeführten Lösungsmitteltauschs verblieben protische Gruppen in der Dispersion, die eine anionische Polymerisation verhinderten. Es gelang, diese durch die Zugabe von *n*-BuLi zu deaktivieren. Die zur Deaktivierung benötigte Menge an *n*-BuLi wurde in einem Titrationsprozess mit einer DPHLi-Lösung ermittelt. Der Deaktivierungsschritt verlief simultan zur Aktivierung der Precursorfunktionalitäten durch einen Halogen-Metall-Austausch. Durch einen leichten Überschuss des Initiators *n*-BuLi wurden neben den gepfropften Polymerketten ebenfalls Polymere synthetisiert, die frei in der Dispersion gewachsen sind. Eine Trennung der gepfropften und freien Polymerketten konnte durch Nanofiltration oder Zentrifugation erzielt werden. Durch das Wegätzen des Silikakerns mit Flusssäure gelang es die gepfropften Polymerketten hinsichtlich ihres Molekulargewichtes zu untersuchen. Die Molekulargewichte der gepfropften und freien Polymerketten weisen eine ähnliche Größenordnung auf. Auffällig ist jedoch in beiden Fällen eine deutliche Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung gegenüber einer konventionellen anionischen Polymerisation. Zudem kommt es zu Beginn der Polymerisation bedingt durch die Partikel zu einer Vielzahl von Kettenabbrüchen. Somit konnte festgestellt werden, dass bei einer OiaP ausgehend von Silikapartikeln eine Beeinflussung durch frei wachsende Polymere zu vernachlässigen ist. Vielmehr entscheidend ist der Einfluss der Partikel. Die Konformationsanalysen mittels DLS und SANS brachten eine Änderung der Schichtdicke mit dem Molekulargewicht von $L \propto M_w^{0,6}$ zum Vorschein, die für den *halbverdünnten* Zustand (SDPB) der gepfropften Polymerketten spricht. Auch die durch SANS-Messungen erhaltenen Schichtdicken weisen einen leicht größeren Wert als der berechnete zweifache Gyrationradius auf. Somit ist es möglich, trotz einer mittelmäßigen Pfropfdichte von 0,01-0,02 Ketten/nm² SDPB auf sphärischen Substraten zu generieren. Die Untersuchungen zur Be-/Entnetzung der Polymerschale in einer Polymermatrix zeigten einen Übergang der vollständigen Benetzung in den Bereich der Autophobischen Entnetzung in Abhängigkeit des Molekulargewichtes. Das für die Konformationsuntersuchungen der gepfropften Polymerketten in der Polymerschmelze benötigte Matrixpolymer Polystyrol-d₈ konnte durch eine effiziente Deuterierung des Ausgangsproduktes Ethylbenzol kostengünstig synthetisiert werden. Besonders die sterisch gehinderten *ortho*-Positionen sind hervorzuheben. Hier gelang es den Deuterierungsgrad gegenüber früheren Arbeiten um 13% zu steigern. Mit Hilfe des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** gelang es erstmalig gepfropfte Polymerketten ohne simultan freies Polymer zu synthetisieren. Die protischen Gruppen wurden hier durch eine *in situ* Titration deaktiviert. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten erfolgte im Anschluss. Trotz einer gewissenhaften Titration kam es auch in diesem Fall bedingt durch die Partikel wieder zu Kettenabbrüchen während der Polymerisation. So konnten nur Polymere mit sehr geringen Molekulargewichten und stark verbreiterten Polydispersitätsindices erhalten werden. Zur Synthese gepfropfter Polymerketten eines höheren Molekulargewichtes ist es daher unablässig, gleichzeitig freie Ketten mitwachsen zu lassen. Während der Polymerisation brechen dann nicht nur die gepfropften, sondern auch die freien Ketten ab, somit wird einem Teil der gepfropften Polymerketten ermöglicht, weiterzuwachsen.

6. Experimentalteil

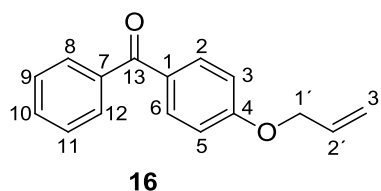
Die in dieser Arbeit verwendeten **50 und 90 nm Silikapartikel** wurden mittels Stöber-Prozess synthetisiert und waren eine freundliche Spende der Firma Merck KGaA. Die **Siliciumwafer** wurden von der Firma Silicon Materials bezogen. Alle eingesetzten **Reagenzien** wurden käuflich bei Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Fisher Scientific und Merck erworben und wenn nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Die **Lösungsmittel** Cyclohexan, Toluol und THF wurden in einer Stickstoffatmosphäre über Natrium/Benzophenon getrocknet und destilliert. Cyclohexan und THF wurden zusätzlich über DPHLi getrocknet und kurz vor der Verwendung frisch destilliert. Methanol und Ethanol wurden über Magnesium getrocknet und destilliert. **DPE** wurde bis zum Auftreten einer tiefroten Färbung mit *n*-BuLi titriert, anschließend destilliert und in einer Glove Box gelagert. **Styrol** wurde zunächst über CaH₂ getrocknet, destilliert, zusätzlich über Dibutylmagnesium getrocknet und kurz vor der Polymerisation frisch destilliert. Alle **feuchtigkeits-** bzw. **sauerstoffempfindlichen Reaktionen** wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mittels Schlenktechnik oder dem Gebrauch einer mit einer Coldwell ausgestatteten Glove Box durchgeführt. Zur **Dialyse** wurde ein Schlauch der Firma Roth: Zellu Trans 6,0 oder Zellu Trans 12,0S verwendet. Die **Nanofiltration** wurde mit Cyclohexan als Lösungsmittel bei einem Druck von 0,8 bar unter Verwendung der Membran Anodisc 47 (0,02 µm) der Firma Whatman ausgeführt. Der H/D-Austausch wurde in einem **Druckreaktor** der Firma Parr Serie 5500 mit einem Reaktorvolumen von 300 mL durchgeführt.

Die **NMR**-Spektren wurden mit dem Spektrometer ARX 300 (¹H-NMR bei 300 MHz, ¹³C-NMR bei 75 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala) angegeben. Als interner Standard dient Tetramethylsilan. **GPC**-Messungen wurden in THF (Flussrate 1 mL/min) mit Toluol als internen Standard und einem SDV Säulensatz (SDV 1.000, SDV 100.000, SDV 1.000.000) der Firma PSS bei 30°C durchgeführt. Zur Kalibration wurden Polystyrolstandards der Firma PSS (Mainz) verwendet. Die Schichtdicke wurde mit einem Imaging **Ellipsometer** (nanofilm EP3) mit einer Wellenlänge von 658 nm des Einfallsstrahls bestimmt. One zone angle-of-incidence (AOI)-variation Scans wurden routinemäßig zwischen AOIs of 60-86° durchgeführt. Die erhaltenen Winkel Δ und Ψ wurden mit der Analysesoftware EP4 gefittet. **Kontaktwinkelmessungen** wurden mit dem Gerät DSA 100 der Firma Krüss mit automatischer Einzeldosiereinheit ausgeführt. Zur Messung wurde ein Wassertropfen mit einem Volumen von 10 µL auf die Oberfläche gebracht und innerhalb einer Sekunde gemessen. Der Tropfen wurde mit Hilfe einer Kamera digitalisiert und anschließend der Kontaktwinkel nach der Sessile-Drop-Methode berechnet. Für die **bildgebenden AFM**-Messungen wurde ein MFP3D-SA AFM (Asylum Research, Santa Barbara, CA) mit AC 240 TS Kantilever (Olympus, Japan) mit einer Kraftkonstanten von ungefähr 1,8 Nm⁻¹, einer Resonanzfrequenz von 70 kHz und einer Abtastfrequenz von 0,5 Hz verwendet. Die **mechanischen** Untersuchungen per **AFM** wurden ebenfalls mit dem Gerät MFP3D-SA durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei RT in einer geschlossenen flüssigen Probenkammer. Die AFM-Blattfederspitze wurde mit einer Kraft von 100-1000 pN auf den Polymerfilm gepresst und nach einer variablen Verweilzeit mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1 µm/s wieder entfernt. Jede Messung wurde mit einer Frequenz von 5 kHz durchgeführt und enthält mindestens 100 Kraft-Abstands-Kurven, gemessen an mindestens drei unterschiedlichen Punkten. Die Auswertung wurde mit dem Programm Igor Pro (Wavemetrics) vorgenommen. Die Desorptionskraft F_{plateau} und die Ablösungslänge z_{abl} der Plateaus wurden durch einen Fit einer s-förmigen Funktion zum Plateauende ausgewertet. Im Fall von Multiplateaus wurde nur das

letzte Plateau, das die Desorption eines einzelnen Polymers von dem Substrat wiedergibt, zur Auswertung herangezogen. Zum **Zentrifugieren** wurde das Gerät Avanti J-30 I der Firma Beckman Coulter eingesetzt. Es wurde mindestens 25 Minuten bei 16.000 rpm zentrifugiert. **TGA**-Messungen wurden mit dem Gerät TGA Q-500 der Firma TA Instruments ausgeführt. Die Messungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von RT bis 750°C bei einer Heizrate von 10 K/min vorgenommen. Die **DLS**-Messungen wurden bei RT durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einem He-Ne-Laser der Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm und einem ALV-5000 Korrelator. Die Intensität wurde in einem Bereich des Streuwinkels 2θ zwischen 50° und 130° gemessen. **SAXS**-Messungen wurden mit einem Lochblenden SAXS System mit einem zweidimensionalen Detektor (Molecular Metrology) ausgeführt. Der von einer Cu Anode ($\lambda = 1,54$ Å) stammende Röntgenstrahl durchläuft einen Röntgenspiegel und wird weiterhin durch drei Lochblenden kollimiert. Der Detektor ist in einer Distanz von 150 cm ausgehend von dem Probenhalter platziert, um einen q -Bereich von 0,008 bis 0,25 Å⁻¹ zugänglich zu machen. Die Probe wurde in einer 1,5 mm Mark Kapillare in einer evakuierten Probenkammer bei RT vermessen. Die **SANS**-Messungen in dem **guten Lösungsmittel** wurden am KWS-2 in München am FRM 2 durchgeführt. Der Neutronenstrahl wurde mit Hilfe eines mechanischen Geschwindigkeitselektors zu einem Wellenlängenstrebereich von $\Delta\lambda/\lambda = 0,2$ monochromatisiert. Um einen q -Bereich von 0,005 bis 0,3 Å⁻¹ abzudecken, wurden zwei verschiedene Proben-Detektor-Abstände (2 und 8 m) und ein Kollimator-Abstand von 8 m bei einer Wellenlänge von 4,5 Å gewählt. Die erhaltenen Rohdaten wurden hinsichtlich des elektronischen Untergrundes, der Streuung einer leeren Zelle und Absorption korrigiert. Polymethylmethacrylat wurde als Standard verwendet, um die absolute Intensität zu erhalten. Die **SANS**-Messungen in der **Polymermatrix** wurden am D11 in Grenoble am Institut Laue-Langevin durchgeführt. Um einen q -Bereich von 0,003 bis 0,3 Å⁻¹ zugänglich zu machen, wurde bei drei verschiedenen Proben-Detektor-Abständen (1,5; 8 und 20 m) sowie drei verschiedenen Kollimator-Abständen (5,5; 8 und 20,5 m) und einer Wellenlänge von 6 Å gemessen. Die erhaltenen Rohdaten wurden hinsichtlich des elektronischen Untergrundes, der Streuung einer leeren Zelle, der Absorption und dem Probenvolumen korrigiert. Wasser wurde als Standard verwendet, um die absolute Intensität zu erhalten. Für die **TEM**-Aufnahmen wurde ein Zeiss EM 10 Elektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und einer Slow-Scan CCD Kamera der Firma TRS (Tröndle) eingesetzt. Die Kamera wurde mittels der ImageSP Software der Firma TRS computergesteuert.

6.1. Silansynthese

6.1.1. Synthese von 4-Allyloxybenzophenon



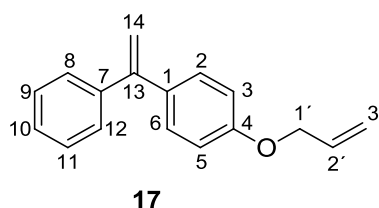
In 85 mL Aceton werden 25 g (0,126 mol; 1 eq.) 4-Hydroxybenzophenon **14** gelöst, mit 12,0 mL (0,139 mol; 1,1 eq.) Allylbromid **15** und 17,7 g Na₂CO₃ (0,167 mol; 1,3 eq.) versetzt und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend werden 80 mL Wasser hinzugegeben und es wird fünfmal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Pha-

sen werden zweimal mit je 100 mL 10%iger NaOH-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal aus je 25 mL Methanol umkristallisiert. Es werden 28,4 g (95%) Produkt **16** als gelbliche Kristalle erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,62 (m, 2H, H^{1'}); 5,30-5,48 (m, 2H, H^{3'}); 6,07 (m, 1H, H^{2'}); 6,98 (m, 2H, H^{3,5}); 7,44-7,85 (m, 7H, H^{2,6,8-12}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 68,90 (C^{1'}); 114,25 (C^{3,5}); 118,16 (C^{3'}); 128,15 (C^{9,11}); 129,69 (C); 130,25 (C¹); 131,85 (C); 132,50 (C); 138,26 (C⁷); 162,20 (C⁴); 195,48 (C¹³).

6.1.2. Synthese von 4-Allyloxy-DPE

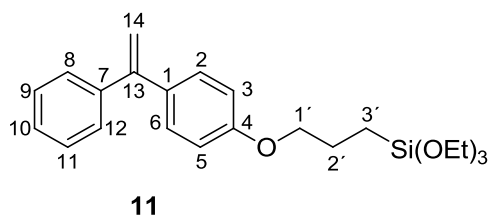


In einem 500 mL Schlenkkolben werden 23,9 g (66,9 mmol; 1,2 eq.) Methyltriphenylphosphoniumbromid unter Stickstoff vorgelegt, in 300 mL abs. THF suspendiert und auf -90°C gekühlt. Anschließend werden 49,0 mL (78,0 mmol; 1,4 eq.) 1,6 M *n*-BuLi zu getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgetaut und eine halbe Stunde bei RT gerührt. Nach erneutem Kühlen auf -90°C werden 13,2 g (55,7 mmol; 1 eq.) 4-Allyloxybenzophenon **16** innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut, 12 Stunden bei RT gerührt und danach mit 150 mL 0,01%iger HCl-Lösung versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung fünfmal mit je 150 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mittels Vakuumdestillation wird das Rohprodukt in Hexan aufgenommen und säulenchromatographisch mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt und danach noch zweimal aus je 15 mL Hexan umkristallisiert. Es werden 7,3 g (55%) Produkt **17** als weiße Kristalle erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,48 (m, 2H, H^{1'}); 5,19-5,39 (m, 4H, H^{3',14}); 5,99 (m, 1H, H^{2'}); 6,80 (m, 2H, H^{3,5}); 7,17-7,29 (m, 7H, H^{2,6,8-12}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 68,84 (C^{1'}); 112,95 (C¹⁴); 114,33 (C^{3,5}); 117,69 (C^{3'}); 127,62 (C¹⁰); 128,10 (C^{8,12}); 128,31 (C^{9,11}); 129,34 (C^{2,6}); 133,27 (C^{2'}); 134,13 (C¹); 141,81 (C⁷); 149,50 (C¹³); 158,36 (C⁴).

6.1.3. Synthese von 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE

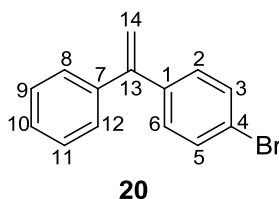


Unter Stickstoff werden in einem 50 mL Schlenkkolben 1,14 g (4,8 mmol; 1 eq.) 4-Allyloxy-DPE **17** und 1,34 mL (7,2 mmol; 1,5 eq.) Triethoxysilan **18** in 7 mL abs. Toluol vorgelegt und mit 5,5 mg ($2,41 \cdot 10^{-5}$ mol) PtO_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei 55°C gerührt. Zur Abtrennung des Katalysators wird unter Stickstoff zweimal über Celite filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Triethoxysilan unter Vakuum entfernt. Das Produkt **11** wird bei vollständigem Umsatz als gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0,69 (t, 2H, $\text{H}^{3'}$); 1,13-1,16 (m, 9H, Methyl); 1,80-1,86 (m, 2H, $\text{H}^{2'}$); 3,75 (q, 6H, OCH_2); 3,86 (t, 2H, $\text{H}^{1'}$); 5,25-5,30 (m, 2H, H^{14}), 6,74-6,77 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$); 7,04-7,26 (m, 7H, $\text{H}^{2,6,8-12}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 6,54 ($\text{C}^{3'}$); 18,29 (C-Methyl); 22,81 ($\text{C}^{2'}$); 58,41 (C- OCH_2); 69,90 ($\text{C}^{1'}$); 112,72 (C^{14}); 114,12 ($\text{C}^{3,5}$); 127,59 (C^{10}); 128,08 ($\text{C}^{8,12}$); 128,31 ($\text{C}^{9,11}$); 129,32 ($\text{C}^{2,6}$); 133,77 (C^1); 141,90 (C^7); 149,62 (C^{13}); 158,89 (C^4).

6.1.4. Synthese von 4-Bromo-DPE

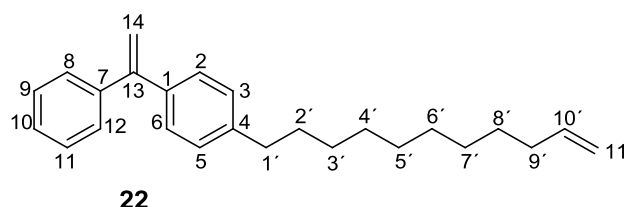


In einem 500 mL Schlenkkolben werden 24,1 g (68,9 mmol; 1,2 eq.) Methyltriphenylphosphoniumbromid unter Stickstoff vorgelegt, in 250 mL abs. THF suspendiert und auf -90°C gekühlt. Anschließend werden 50,2 mL (80,4 mmol; 1,4 eq.) 1,6 M *n*-BuLi zu getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgetaut und eine halbe Stunde bei RT gerührt. Nach erneutem Kühlen auf -90°C werden 15 g (57,4 mmol; 1 eq.) 4-Bromobenzophenon **19** innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut, 12 Stunden bei RT gerührt und danach mit 150 mL 0,01%iger HCl-Lösung versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung viermal mit je 150 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mittels Vakuumdestillation wird das Rohprodukt in Hexan aufgenommen und säulenchromatographisch mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt. Es werden 11,2 g (75%) Produkt **20** als gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,47 (dd, 2H, H^{14}); 7,21 (d, 2H, $\text{H}^{2,6}$); 7,31-7,34 (m, 5H, H^{8-12}); 7,46 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 115,09 (C^{14}); 122,15 (C^4); 128,28 (C^{10}); 128,53 ($\text{C}^{8,12}$); 128,62 ($\text{C}^{9,11}$); 130,24 ($\text{C}^{2,6}$); 131,66 ($\text{C}^{3,5}$); 140,81 (C^1); 141,30 (C^7); 149,40 (C^{13}).

6.1.5. Synthese von 4-(10'-Undecenyl)-DPE

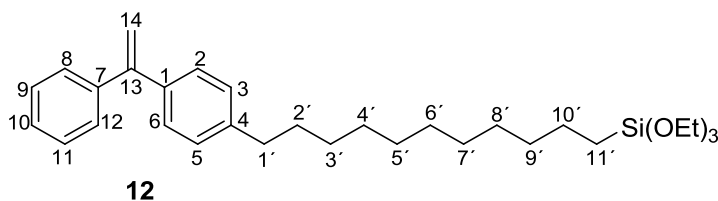


In einen 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 8,5 mL (39,1 mmol; 1,1 eq.) 11-Bromo-1-undecen **21** gelöst in 20 mL abs. Diethylether unter Stickstoff langsam zu 2,35 g Magnesiumspänen getropft und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Grignard-Reagenz inert filtriert und zu einer Lösung bestehend aus 8,97 g (34,6 mmol; 1 eq.) 4-Bromo-DPE **20** und 70 mg 1,3-Bisdiphenylphosphinopropannickel(II)chlorid in 20 mL abs. Diethylether getropft und 60 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird angesäuert und dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Hexan aufgenommen und säulenchromatographisch mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt. Es werden 7,39 (64%) Produkt **22** als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1,19-1,32 (m, 12H, $\text{H}^{3'-8'}$); 1,50-1,57 (m, 2H, $\text{H}^{2'}$); 1,93-2,00 (m, 2H, $\text{H}^{9'}$); 2,54 (t, 2H, $\text{H}^{1'}$); 4,88 (m, 2H, $\text{H}^{11'}$); 5,34 (dd, 2H, H^{14}); 5,74 (m, 1H, $\text{H}^{10'}$); 7,06 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$); 7,17 (d, 2H, $\text{H}^{2,6}$); 7,21-7,27 (m, 5H, H^{8-12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 29,31; 29,51; 29,74; 29,81 ($\text{C}^{3'-8'}$); 31,80 ($\text{C}^{2'}$); 34,18 ($\text{C}^{9'}$); 36,05 ($\text{C}^{1'}$); 113,99 (C^{14}); 114,49 ($\text{C}^{11'}$); 127,95 (C^{10}); 128,44 ($\text{C}^{3,5,8,12}$); 128,52 ($\text{C}^{9,11}$); 128,67 ($\text{C}^{2,6}$); 139,10 (C^1); 139,59 ($\text{C}^{10'}$); 142,11 (C^7); 142,96 (C^4); 150,32 (C^{13}).

6.1.6. Synthese von 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE



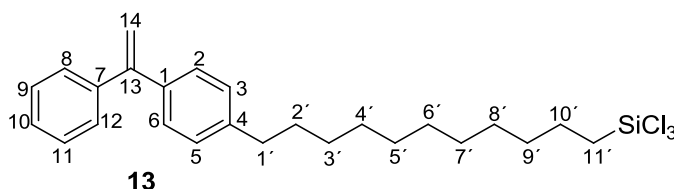
In einem 50 mL Schlenkkolben werden unter Stickstoff 4,41 g (13,3 mmol; 1 eq.) 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** und 3,67 mL (19,9 mmol; 1,5 eq.) Triethoxysilan **18** in 20 mL abs. Toluol vorgelegt und mit 15 mg ($6,64 \cdot 10^{-5}$ mol) PtO_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stun-

den bei 55°C gerührt. Zur Abtrennung des Katalysators wird unter Stickstoff zweimal über Celite filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Triethoxysilan **18** unter Vakuum entfernt. Das Produkt **12** wird bei vollständigem Umsatz als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0,53-0,57 (m, 1H, H^{11'}); 1,13-1,40 (m, 20 H, Methyl, H^{3'-9',(10'+11')}); 1,49-1,59 (m, 2H, H^{2'}); 1,87-1,98 (m, 1H, H^{10'}); 2,52 (t, 2H, H^{1'}); 3,73 (q, 4H, OCH₂); 5,33 (d, 2H, H¹⁴); 7,06 (m, 2H, H^{3,5}); 7,17 (m, 2H, H^{2,6}); 7,21-7,27 (m, 5H, H⁸⁻¹²).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 10,75 (C^{11'}); 18,67 (C-Methyl) 23,12 (C^{10'}); 29,62; 29,74; 29,82; 29,89; 29,94; 30,02 (C^{3'-8'}); 31,79 (C^{2'}); 33,54 (C^{9'}); 36,03 (C^{1'}); 58,61 (C-OCH₂); 113,91 (C¹⁴); 127,93 (C¹⁰); 128,43 (C^{3,5,8,12}); 128,51 (C^{9,11}); 128,55 (C^{2,6}).

6.1.7. Synthese von 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE

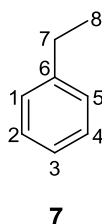


In einem 50 mL Schlenkkolben werden 2 g (6,9 mmol; 1 eq.) 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22** in 10 mL abs. Toluol gelöst und mit drei Tropfen des Katalysators Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Xylol unter Stickstoff versetzt. Unter Kühlung mittels flüssigen Stickstoffs werden 1,05 mL (10,4 mmol; 1,5 eq.) Trichlorsilan **23** langsam zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend 12 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trichlorsilan **23** werden unter Vakuum entfernt. Das Produkt **13** wird bei vollständigem Umsatz als grünliches Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0,75-1,65 (m, 18H, H^{3'-11'}); 1,85 (m, 2H, H^{2'}); 2,34-2,51 (m, 2H; H^{1'}); 5,25-5,29 (m, 2H, H¹⁴); 6,67-7,18 (m, 9H, H^{2,3,5,6,8-12}).

6.2. Synthese von deuteriertem Polystyrol

6.2.1. Synthese von Ethylbenzol-d₁₀



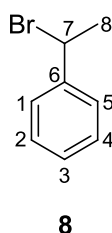
In einem Druckreaktor werden 200 mL D₂O mit einem Katalysatorgemisch aus 10% (1,5 g; 10 Gew.%) Pt/C und 10% (1,5 g; 10 Gew.%) Pd/C zur Aktivierung drei Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Anschließend werden 17 mL (139 mmol) Ethylbenzol **6** gelöst in 50 mL D₂O mittels Unterdruck in den Reaktor gegeben. Die Wasserstoffatmosphäre wird gegen eine Stickstoffatmosphäre ausgetauscht und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 150°C gerührt. Das Katalysatorgemisch wird über Glaswolle filtriert und das deuterierte Produkt **7** wird mit Methylenchlorid (viermal je 150 mL) aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel mittels Vakuumdestillation entfernt. Es werden 12,8 g (80%) Produkt **7** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Deuterierungsgrad: D^{1,5} = 96%; D^{2-4,7,8} = 98%.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1,22 (s, H⁸); 2,65 (s, H⁷); 7,20 (s, H³); 7,24 (s, H^{1,5}), 7,31 (s, H^{2,4}).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14,43-15,74 (m, C⁸); 28,26 (m, C⁷); 125,02-125,64 (m, C³); 127,41-128,39 (m, C^{1,2,4,5}); 144,50 (C⁶).

6.2.2. Synthese von 1-Bromethylbenzol-d₉

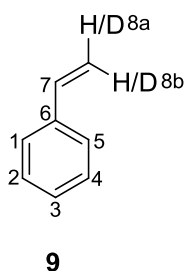


Zu einer Lösung aus 35 mL (295 mmol; 1 eq.) Ethylbenzol-d₁₀ **7**, 25,65 g (295 mmol; 1 eq.) MnO₂ und 600 mL Dichlormethan werden bei 0°C 16,7 mL (325 mmol; 1,1 eq.) Brom zu getropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei RT gerührt und anschließend filtriert. Nach der Zugabe einer gesättigten Na₂SO₃-Lösung (400 mL) wird dreimal mit je 300 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel mittels Vakuumdestillation entfernt. Es werden 56,3 g (98%) Produkt **8** als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1,99$ (s, H^8); 5,00 (s, H^7); 7,28 (s, H^3); 7,34 (s, $\text{H}^{1,5}$); 7,44 (s, $\text{H}^{2,4}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25,68$ -26,47 (m, C^8); 49,55-49,86 (m, C^7); 126,35-126,97 (m, C^3); 128,11-128,72 (m, $\text{C}^{1,2,4,5}$); 143,52 (C^6).

6.2.3. Synthese von Styrol- d_8



Zu einer Suspension aus 63,13 g (0,56 mol; 2 eq.) Kalium-*tert*-butanolat und 10 mg Hydrochinonmonomethylether in 300 mL abs. THF werden unter Rückfluss und Inertgas 54,85 mL (0,28 mol; 1 eq.) 1-Bromethylbenzol- d_8 **8** in 125 mL abs. THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei weitere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 600 mL Wasser hinzugegeben und es wird viermal mit je 400 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 400 mL 2N NaOH-Lösung und einmal mit 400 mL Wasser extrahiert. Danach wird die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird unter reduziertem Druck destilliert und über CaH_2 getrocknet. Es werden 12,5 g (40%) Produkt **9** als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,10$ (s, H^{8b}); 5,60 (s, H^{8a}), 6,60 (s, H^7), 7,11 (s, H^3), 7,18 (s, H^2), 7,28 (s, H^3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 113,3$ (m, C^8), 125,7-129,5 (m, C^{1-5}), 136,8 (m, C^7), 137,8 (C^6).

6.2.4. Polymerisation von Styrol-d₈

In der Glove Box werden zu 1,1 mL Styrol-d₈ in 20 mL abs. Cyclohexan für ein Molekulargewicht M_w von

M_w [g/mol]	Menge an <i>sec</i> -BuLi [μ L]
16.400	77
21.600	77
32.400	50
40.900	57,5
118.200	51,3

gespritzt und die Reaktionslösung 45 Minuten bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktion mit Methanol abgebrochen und das Polymer aus Methanol gefällt, filtriert und getrocknet.

6.3. Synthese Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer

6.3.1. Vorbereitung der Siliciumwafer

Zur Vorbereitung werden die Wafer entweder in $1 \times 1 \text{ cm}^2$ oder ca. $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ große Stücke geschnitten. Die $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ Wafer werden zusätzlich in $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ Stücke unterteilt, indem sie an den entsprechenden Stellen eingeritzt werden, um ein einfaches Brechen nach der Polymerisation zu gewährleisten. Anschließend werden alle Wafer mittels Soxhlett-Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel gereinigt. Die gereinigten Wafer werden 45 Minuten in eine Piranha-Lösung eingelegt und danach mit dest. Wasser und THF abgespült.

6.3.2. Immobilisierung des Initiatorprecursors

Zur Immobilisierung des Initiatorprecursors werden die Wafer unter einer Stickstoffatmosphäre 12 Stunden bei RT in einer 2 mM Lösung des entsprechenden Organosilans in abs. Toluol, versetzt mit 0,1 mL Triethylamin, gerührt. Um nicht gebundenes Silan zu entfernen, werden alle Wafer nach der Funktionalisierung mittels Soxhlett-Extraktion unter Zuhilfenahme von Toluol gereinigt.

6.3.3. Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation

In der Glove Box werden die funktionalisierten Wafer für mindestens zwei Stunden in abs. Cyclohexan, versetzt mit 2 mL *n*-BuLi (2,5 M), gerührt. Anschließend werden die initiierten Wafer vorsichtig aus dem Reaktionsgefäß genommen und mit abs. Cyclohexan gewaschen. Die Wafer werden in ein weiteres mit abs. Cyclohexan und Styrol ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ Wafer: 3 mL Cyclohexan, 0,5 mL Styrol; $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ Wafer: 30 mL Cyclohexan, 2 mL Styrol) gefülltes Reaktionsgefäß überführt und 12 Stunden bei RT gerührt. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von abs. Methanol abgebrochen. Die $6,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ Wafer werden an den vorher eingeritzten Stellen gebrochen. Alle Wafer werden abschließend mittels Soxhlett-Extraktion mit Toluol als Lösungsmittel gereinigt.

6.4. Synthese Polystyrol-gepfropfter Silikananopartikel

6.4.1. Synthese gepfropfter Silikapartikel unter Verwendung des Precursormoleküls (3-Chlorpropyl)triethoxysilan

Zu 10 g Silikapartikel wird 1 eq. (50 nm: 1,20 g; 90 nm: 0,67 g entsprechend der Oberflächenbedeckung der Silikapartikel siehe Kapitel 4.4.1) (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **10** bei RT hinzugegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Dispersion auf 60°C aufgeheizt und 12 Stunden gerührt. Um die Kondensationsreaktion zu intensivieren wird nachfolgend das Wasser azeotrop abdestilliert, während Ethanol sukzessive hinzugefügt wird, so dass das Volumen annähernd konstant bleibt. Im Anschluss wird ein Überschuss von 2,5 eq. (50 nm: 2,23 g; 90 nm: 1,25 g) Methyltriethoxysilan **24** und 0,25 mL Ammoniak bei RT hinzugefügt, die Dispersion eine Stunde gerührt, auf 60°C erhitzt und für weitere 12 Stunden gerührt. Danach wird die Dispersion für 20 Stunden mit zweifachem Lösungsmittelwechsel gegen Ethanol dialysiert. Zum Lösungsmittelaustausch werden 1,6 L Toluol sukzessive hinzugefügt, während Ethanol abdestilliert wird. Die Dispersion wird auf 25-30% ihres Volumens eingeeengt, entgast und in eine Glove Box überführt. Dort wird das dreifache Volumen an abs. Cyclohexan zugegeben. Die für den Halogen-Metall-Austausch sowie zur Beseitigung jeglicher protischer Verunreinigungen benötigte Menge an *n*-BuLi wird mittels Titration bestimmt. Dazu wird 1 mL der Dispersion entnommen, mit 5 mL THF verdünnt und mit einer frisch zubereiteten Lösung bestehend aus 2,5 mL THF, 0,5 mL *n*-BuLi (2,5 M) und 0,44 mL 1,1-Diphenylethylen tropfenweise titriert. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die Rotfärbung der *n*-BuLi-DPE-Lösung bestehen bleibt. Zudem wird die Konzentration der Dispersion bestimmt indem genau 1 mL entnommen und in einem tarierten Gefäß eingedampft wird. Im nächsten Schritt wird die gewünschte Menge an Dispersion/Silikapartikel entnommen, mit abs. Cyclohexan auf das doppelte Volumen verdünnt, mit der entsprechenden Menge an *n*-BuLi versetzt und 12 Stunden bei RT gerührt. Die Menge an *n*-BuLi berechnet sich dabei aus dem durch die Titration bestimmten Anteil zur Zerstörung jeglicher protischer Verunreinigungen und den für den Halogen-Metall-Austausch benötigten Anteil, der anhand der Konzentration der Dispersion und der eingesetzten Menge an Silan **10** und **24** abgeschätzt werden kann. Anschließend wird das Monomer Styrol hinzugefügt und 2 Stunden bei RT gerührt bevor die Polymerisation mit Methanol abgebrochen wird. Die verwendete Menge an Styrol richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht und kann ebenfalls über die Konzentration und den Anteil an Silan abgeschätzt werden. Freie Polystyrolketten werden mittels Nanofiltration mit mindestens 3,5 L Cyclohexan bei einem Druck von 0,8 bar oder mindestens zwölfmaliger Zentrifugation mit THF (16.000 rpm, 25 Minuten) abgetrennt. Zur Bestimmung des Molekulargewichts der gepfropften Polystyrolketten werden ca. 120 mg der gepfropften Partikel in 10 mL Toluol dispergiert und mit 10 mL 20%iger HF versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei RT wird die wässrige Phase vorsichtig entnommen, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und getrocknet.

6.4.2. Synthese gepfropfter Silikapartikel unter Verwendung des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE

Zu 10 g Silikapartikel wird je nach gewünschter Anzahl an Precursormolekülen/nm² die entsprechende Menge an 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** verdünnt in 10 mL Ethanol bei 60°C getropft und 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Um die Kondensationsreaktion

zu intensivieren wird nachfolgend das Wasser azeotrop abdestilliert, während ca. 1,2 L Ethanol sukzessive hinzugefügt werden, so dass das Volumen annähernd konstant bleibt. Danach wird die Dispersion für 20 Stunden mit zweifachem Lösungsmittelwechsel gegen Ethanol dialysiert. Zum Lösungsmittelaustausch werden 1,2 L Toluol sukzessive hinzugefügt, während Ethanol abdestilliert wird. Die Dispersion wird auf 25-30% ihres Volumens eingengt, entgast und in eine Glove Box überführt. Dort wird das dreifache Volumen an abs. Cyclohexan zugegeben. Zur Vorbereitung der Polymerisation wird ein definiertes Volumen der Dispersion entnommen, mit abs. Cyclohexan auf das doppelte Volumen verdünnt und zur Deaktivierung jeglicher protischer Verunreinigungen mit einer 1:1 *n*-BuLi/DPE-Lösung bestehend aus 6 mL abs. Cyclohexan, 1 mL *n*-BuLi (1,62 M) und 0,28 mL DPE mit Hilfe einer Hamiltonspritze so lange titriert, bis die tief rote Farbe der DPHLi-Lösung über mehrere Stunden bestehen bleibt. Alternativ kann ein Überschuss der DPHLi-Lösung zugegeben werden, der nach einer Reaktionsdauer von mindestens 24 Stunden mit einer verdünnten Methanollösung (20 mL abs. Cyclohexan und 0,26 mL Methanol) so lange titriert wird, bis die rote Färbung der DPHLi-Lösung verschwindet. Die Aktivierung der Precursorfunktionalitäten erfolgt im Anschluss durch die Zugabe je nach Anzahl der vorhanden Precursormolekülen entsprechenden Menge an *n*-BuLi. Nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Minuten wird das Monomer Styrol zur Reaktionslösung gegeben und ca. 3 Stunden gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird Methanol zugegeben. Das überschüssige Monomer wird im Anschluss an die Polymerisation durch viermalige Zentrifugation in THF (16.000 rpm, 25 Minuten) abgetrennt und die gefropften Partikel getrocknet. Zur Bestimmung des Molekulargewichts der gefropften Polystyrolketten werden ca. 120 mg der gefropften Partikel in 10 mL Toluol dispergiert und mit 10 mL 20%iger HF versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei RT wird die wässrige Phase vorsichtig entnommen, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und getrocknet.

6.5. Kovalente Anbindung einer einzelnen Polymerkette an eine Blattfederspitze

Die Anbindung einer einzelnen Polymerkette an eine Blattfederspitze erfolgt in vier Stufen. Zunächst wird die Siliciumnitridblattfederspitze mittels Plasmabehandlung gereinigt und aktiviert. Die aktivierte Spitze wird daraufhin zur Aminierung 15 Minuten mit einer VectabondTM-Lösung behandelt, bevor in einer 45-minütigen Reaktion unter Zuhilfenahme von Triethylamin ein PEG-Spacer an die Blattfederspitze angebunden wird. Im letzten Schritt erfolgt schließlich die kovalente Kopplung des Polymers (PS-PPS oder PLL) an die Spitze. Dazu wird diese über Nacht mit der entsprechenden Polymerlösung behandelt. Die funktionalisierte Blattfederspitze wird anschließend bis zum Gebrauch in Chloroform (PS-PPS) oder Wasser (PLL) gelagert. Der flexible PEG-Spacer bindet nicht nur das einzelne Polymer kovalent an die Blattfederspitze, sondern sorgt auch für eine räumliche Trennung des Polymers von der Blattfederspitze, so dass unerwünschte Beiträge undefinierter Wechselwirkungen des zu untersuchenden Substrates mit der Blattfederspitze ausgeschlossen werden können.

7. Literaturverzeichnis

- (1) R  he, J. In *Polymer Brushes*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2005**, p 1.
- (2) Kessler, D.; Teutsch, C.; Theato, P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 1437.
- (3) Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, 24, 2912.
- (4) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, 276, 1401.
- (5) Sander, R. Dissertation, TU Darmstadt, **2013**.
- (6) Lin, Y.; Yasuda, H. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 60, 543.
- (7) Prucker, O.; Rühe, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 592.
- (8) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **2005**, 101, 174.
- (9) Tredgold, R. H. *Reports on Progress in Physics* **1987**, 50, 1609.
- (10) Zasadzinski, J.; Viswanathan, R.; Madsen, L.; Garnaes, J.; Schwartz, D. *Science* **1994**, 263, 1726.
- (11) Lvov, Y.; Haas, H.; Decher, G.; Moehwald, H.; Kalachev, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 12835.
- (12) Papaefthimiou, V.; Steitz, R.; Findenegg, G. *Chemie in unserer Zeit* **2008**, 42, 102.
- (13) Brittain, W. J.; Minko, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 3505.
- (14) Zhao, B.; Brittain, W. J. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 677.
- (15) Bhat, R.; Tomlinson, M.; Wu, T.; Genzer, J. In *Surface-Initiated Polymerization II*; Jordan, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: **2006**; Vol. 198, p 51.
- (16) Prucker, O.; Rühe, J. *Langmuir* **1998**, 14, 6893.
- (17) Zhao, B.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 342.
- (18) Advincula, R.; Zhou, Q.; Park, M.; Wang, S.; Mays, J.; Sakellariou, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Langmuir* **2002**, 18, 8672.
- (19) Pyun, J.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. In *Polymer Brushes*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2005**, p 51.
- (20) Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Soft Matter* **2006**, 2, 386.
- (21) Prucker, O.; Rühe, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 602.
- (22) Schimmel, M. Dissertation, Mainz, **1998**.
- (23) Alexander, S. *J. Phys. France* **1977**, 38, 983.
- (24) de Gennes, P. G. *J. Phys. France* **1976**, 37, 1445.
- (25) de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, 13, 1069.
- (26) Milner, S. T. *Science* **1991**, 251, 905.
- (27) Wu, T.; Efimenko, K.; Genzer, J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 9394.
- (28) Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 5608.
- (29) Moh, L. C. H.; Losego, M. D.; Braun, P. V. *Langmuir* **2011**, 27, 3698.
- (30) Lai, P. Y.; Halperin, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 4981.
- (31) Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Macromolecules* **1988**, 21, 2610.
- (32) Zhulina, E. B.; Borisov, O. V.; Pryamitsyn, V. A.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1991**, 24, 140.

-
- (33) Wijmans, C. M.; Scheutjens, J. M. H. M.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2657.
- (34) Lai, P.-Y.; Binder, K. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 586.
- (35) Hariharan, R.; Biver, C.; Mays, J.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7506.
- (36) Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schadler, L.; Kumar, S. K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1564.
- (37) Chevigny, C.; Jestin, J.; Gigmes, D.; Schweins, R.; Di-Cola, E.; Dalmás, F.; Bertin, D.; Boué, F. o. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4833.
- (38) Sunday, D.; Ilavsky, J.; Green, D. L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4007.
- (39) Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934.
- (40) Shah, R. R.; Merrezeys, D.; Husemann, M.; Rees, I.; Abbott, N. L.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 597.
- (41) Huang, X.; Wirth, M. J. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 4577.
- (42) Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8872.
- (43) Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X.; Advincula, R.; Mays, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 3324.
- (44) Nuß, S.; Böttcher, H.; Wurm, H.; Hallensleben, M. L. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4016.
- (45) Mandal, T. K.; Fleming, M. S.; Walt, D. R. *Nano Letters* **2002**, *2*, 3.
- (46) Ohno, K.; Koh, K.-m.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8989.
- (47) Robbes, A.-S.; Cousin, F.; Meneau, F.; Chevigny, C.; Gigmes, D.; Fresnais, J.; Schweins, R.; Jestin, J. *Soft Matter* **2012**, *8*, 3407.
- (48) Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14312.
- (49) Carrot, G.; Rutot-Houzé, D.; Pottier, A.; Degée, P.; Hilborn, J.; Dubois, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8400.
- (50) Sill, K.; Emrick, T. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1240.
- (51) Huang, Y.; Liu, Q.; Zhou, X.; Perrier, S. b.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5509.
- (52) Jovanovic, A. V.; Flint, J. A.; Varshney, M.; Morey, T. E.; Dennis, D. M.; Duran, R. S. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 945.
- (53) Kerner, D.; Kleinschmit, P.; Mangold, H. **1999**; Vol. EP0759410B1.
- (54) Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *211*, 210.
- (55) Hurd, C. B. *Chemical Reviews* **1938**, *22*, 403.
- (56) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3893.
- (57) Hench, L. L.; West, J. K. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33.
- (58) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 4243.
- (59) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62.
- (60) Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 693.
- (61) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847.
- (62) Philipse, A. P. *Colloid Polym Sci* **1988**, *266*, 1174.

-
- (63) Giesche, H. *Journal of the European Ceramic Society* **1994**, *14*, 189.
- (64) Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5705.
- (65) Matsoukas, T.; Gulari, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *145*, 557.
- (66) Giesche, H. *Journal of the European Ceramic Society* **1994**, *14*, 205.
- (67) Yokoi, T.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Kubota, Y.; Okubo, T.; Tatsumi, T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13664.
- (68) Hartlen, K. D.; Athanasopoulos, A. P. T.; Kitaev, V. *Langmuir* **2008**, *24*, 1714.
- (69) Spahn, P. Dissertation, TU Darmstadt, **2008**.
- (70) Combes, J. R.; White, L. D.; Tripp, C. P. *Langmuir* **1999**, *15*, 7870.
- (71) Philipse, A. P.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *128*, 121.
- (72) Tripp, C. P.; Hair, M. L. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 5693.
- (73) Kolotusha, T. P.; Lisunova, O. V. *React Kinet Catal Lett* **1993**, *50*, 337.
- (74) Van der Voort, P.; Vansant, E. F. *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* **1996**, *19*, 2723.
- (75) Fujiki, K.; Sakamoto, M.; Yoshida, A.; Maruyama, H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2121.
- (76) Ueda, J.; Sato, S.; Tsunokawa, A.; Yamauchi, T.; Tsubokawa, N. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 193.
- (77) Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nuß, S.; Wurm, H. *Polymer Bulletin* **2000**, *44*, 223.
- (78) Husseman, M.; Malmström, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424.
- (79) von Werne, T.; Patten, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 7409.
- (80) von Werne, T.; Patten, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7497.
- (81) Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B. B.; Siclovan, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716.
- (82) Baum, M.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 610.
- (83) Li, C.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5929.
- (84) Kasseh, A.; Ait-Kadi, A.; Riedl, B.; Pierson, J. F. *Polymer* **2003**, *44*, 1367.
- (85) Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7946.
- (86) Parvole, J.; Laruelle, G.; Khoukh, A.; Billon, L. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 372.
- (87) Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Lefebvre, F.; Zydowicz, N. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1099.
- (88) Jordan, R.; Ulman, A. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 243.
- (89) Yoon, K. R.; Koh, Y.-J.; Choi, I. S. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*, 207.
- (90) Husemann, M.; Mecerreyes, D.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Shah, R.; Abbott, N. L. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 647.
- (91) Lahann, J.; Langer, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 968.

-
- (92) Weck, M.; Jackiw, J. J.; Rossi, R. R.; Weiss, P. S.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4088.
- (93) Mingotaud, A.-F.; Reculosa, S.; Mingotaud, C.; Keller, P.; Sykes, C.; Duguet, E.; Ravaine, S. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1920.
- (94) Jeon, N. L.; Choi, I. S.; Whitesides, G. M.; Kim, N. Y.; Laibinis, P. E.; Harada, Y.; Finnie, K. R.; Girolami, G. S.; Nuzzo, R. G. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 4201.
- (95) Lee, H. J.; Nakayama, Y.; Matsuda, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6989.
- (96) Luo, N.; Hutchison, J. B.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 1885.
- (97) Quirk, R. P.; Lee, B. *Polymer International* **1992**, *27*, 359.
- (98) Hirao, A.; Loykulnant, S.; Ishizone, T. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1399.
- (99) *Makromolekulare Chemie*; Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., Eds.; Birkhäuser: Basel, **2010**.
- (100) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Schleyer, P. v. R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1980**, 672.
- (101) Lambert, C.; von Ragué Schleyer, P. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1129.
- (102) *Organometallchemie*; 6 ed.; Elschenbroich, C., Ed.; B. G. Teubner: Wiesbaden, **2008**.
- (103) Brown, T. L. *Pure & Applied Chemistry* **1970**, *23*, 447.
- (104) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3211.
- (105) *Moderne Anorganische Chemie*; Alsfasser, R.; Janiak, C.; Klapöthe, T. M.; Meyer, H.-J., Eds.; de Gruyter: Berlin, New York, **2007**.
- (106) Hsieh, H. L. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, *3*, 163.
- (107) Rembaum, A.; Siao, S.-P.; Indictor, N. *Journal of Polymer Science* **1962**, *56*, S17.
- (108) Bates, R. B.; Kroposki, L. M.; Potter, D. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 560.
- (109) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- (110) *Makromoleküle*; Elias, H.-G., Ed.; Hüthig & Wepf Verlag: Basel, **1990**; Vol. 1.
- (111) Geacintov, C.; Smid, J.; Szwarc, M. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 2508.
- (112) Hostalka, V. H.; Figini, R. V.; Schulz, G. V. *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *71*, 198.
- (113) Barnikol, W. K. R.; Schulz, G. V. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1965**, *47*, 89.
- (114) Böhm, L. L. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1974**, *88*, 297.
- (115) Flory, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1561.
- (116) *Polymerisation Katalyse-Kinetik-Mechanismen*; Henrici-Olivé, G.; Olivé, S., Eds.; Verlag Chemie: Weinheim/Bergstr., **1969**.
- (117) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- (118) Jordan, R.; Ulman, A.; Kang, J. F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1016.
- (119) Tsubokawa, N.; Yoshihara, T.; Sone, Y. *Colloid Polym Sci* **1991**, *269*, 324.

-
- (120) Tsubokawa, N.; Funaki, A.; Hada, Y.; Sone, Y. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1982**, *20*, 3297.
- (121) Tsubokawa, N.; Funaki, A.; Sone, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, *28*, 2381.
- (122) Tsubokawa, N.; Yamada, A.; Sone, Y. *Polymer Bulletin* **1983**, *10*, 63.
- (123) Tsubokawa, N.; Kobayashi, K.; Sone, Y. *Polymer Journal* **1987**, *19*, 1147.
- (124) Tsubokawa, N.; Ueno, H. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *58*, 1221.
- (125) Tsubokawa, N.; Kogure, A.; Sone, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 1923.
- (126) Tsubokawa, N.; Hamada, H.; Sone, Y. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1990**, *27*, 779.
- (127) Tsubokawa, N.; Yoshihara, T.; Sone, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 561.
- (128) Oosterling, M. L. C. M.; Sein, A.; Schouten, A. J. *Polymer* **1992**, *33*, 4394.
- (129) Ingall, M. D. K.; Honeyman, C. H.; Mercure, J. V.; Bianconi, P. A.; Kunz, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3607.
- (130) Quirk, R. P.; Mathers, R. T. *Polymer Bulletin* **2001**, *45*, 471.
- (131) Quirk, R. P.; Mathers, R. T.; Cregger, T.; Foster, M. D. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9964.
- (132) Zhou, Q.; Fan, X.; Xia, C.; Mays, J.; Advincula, R. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2465.
- (133) Fan, X.; Zhou, Q.; Xia, C.; Cristofoli, W.; Mays, J.; Advincula, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 4511.
- (134) Advincula, R. In *Surface-Initiated Polymerization I*; Jordan, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: **2006**; Vol. 197, p 107.
- (135) Wittmer, J. P.; Cates, M. E.; Johner, A.; Turner, M. S. *EPL (Europhysics Letters)* **1996**, *33*, 397.
- (136) Yamamoto, M.; Yokota, Y.; Oshima, K.; Matsubara, S. *Chemical Communications* **2004**, 1714.
- (137) Werstiuk, N. H.; Timmins, G. *Canadian Journal of Chemistry* **1988**, *66*, 2309.
- (138) Mazurowski, M. Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2008**.
- (139) Werstiuk, N. H.; Kadai, T. *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, *51*, 1485.
- (140) Werstiuk, N. H.; Kadai, T. *Canadian Journal of Chemistry* **1974**, *52*, 2169.
- (141) Werstiuk, N. H.; Timmins, G. *Canadian Journal of Chemistry* **1981**, *59*, 3218.
- (142) Werstiuk, N. H.; Timmins, G. *Canadian Journal of Chemistry* **1985**, *63*, 530.
- (143) Sajiki, H.; Ito, N.; Esaki, H.; Maesawa, T.; Maegawa, T.; Hirota, K. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 6995.
- (144) Sajiki, H.; Aoki, F.; Esaki, H.; Maegawa, T.; Hirota, K. *Organic Letters* **2004**, *6*, 1485.
- (145) Ito, N.; Watahiki, T.; Maesawa, T.; Maegawa, T.; Sajiki, H. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1025.
- (146) Ito, N.; Watahiki, T.; Maesawa, T.; Maegawa, T.; Sajiki, H. *Synthesis* **2008**, *2008*, 1467.
- (147) Garnett, J. L.; Sollich, W. A. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 436.
- (148) Sajiki, H.; Hattori, K.; Aoki, F.; Yasunaga, K.; Hirota, K. *Synlett* **2002**, *2002*, 1149.

- (149) Sajiki, H.; Kurita, T.; Esaki, H.; Aoki, F.; Maegawa, T.; Hirota, K. *Organic Letters* **2004**, 6, 3521.
- (150) Esaki, H.; Aoki, F.; Umemura, M.; Kato, M.; Maegawa, T.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, 4052.
- (151) Kurita, T.; Aoki, F.; Mizumoto, T.; Maejima, T.; Esaki, H.; Maegawa, T.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, 3371.
- (152) Hirota, K.; Ito, N.; Maesawa, T.; Muto, K.; Sajiki, H. **2003**; Vol. EP1577280 A1.
- (153) Rybtchinski, B.; Cohen, R.; Ben-David, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 11041.
- (154) Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Oro, L. A. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 3938.
- (155) Precht, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theysen, N.; Milstein, D.; Leitner, W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 2008, 3493.
- (156) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 3974.
- (157) Schubert, W. M.; Lamm, B. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88, 120.
- (158) Hanzlik, R. P.; Shearer, G. O. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 5231.
- (159) Hosokawa, T.; Ohta, T.; Kanayama, S.; Murahashi, S. *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 1758.
- (160) Facchine, K. L.; Staley, S. W.; Van Zijl, P. C. M.; Mishra, P. K.; Bothner-By, A. A. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 4900.
- (161) Choi, H. S.; Kuczkowski, R. L. *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50, 901.
- (162) Werstiuk, N. H.; Timmins, G. *Canadian Journal of Chemistry* **1986**, 64, 1072.
- (163) Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 5094.
- (164) *Anorganische Chemie*; 4 ed.; Riedel, E., Ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York, **1999**.
- (165) Prucker, O.; Naumann, C. A.; Rühe, J.; Knoll, W.; Frank, C. W. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 8766.
- (166) Jiang, X.; Shen, M.; Tang, Y.; Li, C. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 487.
- (167) Wright, J. A.; Gaunt, M. J.; Spencer, J. B. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 949.
- (168) Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Polymer* **2001**, 42, 6811.
- (169) Balzer, B. N.; Gallei, M.; Sondergeld, K.; Schindler, M.; Müller-Buschbaum, P.; Rehahn, M.; Hugel, T. *Macromolecules* **2013**, 46, 7406.
- (170) Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 5602.
- (171) Huber, K.; Bantle, S.; Lutz, P.; Burchard, W. *Macromolecules* **1985**, 18, 1461.
- (172) Geisler, M.; Balzer, B. N.; Hugel, T. *Small* **2009**, 5, 2864.
- (173) Balzer, B. N.; Gallei, M.; Hauf, M. V.; Stallhofer, M.; Wiegler, L.; Holleitner, A.; Rehahn, M.; Hugel, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 6541.
- (174) Grandbois, M.; Beyer, M.; Rief, M.; Clausen-Schaumann, H.; Gaub, H. E. *Science* **1999**, 283, 1727.

-
- (175) Geisler, M.; Xiao, S.; Puchner, E. M.; Gräter, F.; Hugel, T. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17277.
- (176) Rief, M.; Gautel, M.; Oesterhelt, F.; Fernandez, J. M.; Gaub, H. E. *Science* **1997**, *276*, 1109.
- (177) Pirzer, T.; Geisler, M.; Scheibel, T.; Hugel, T. *Physical Biology* **2009**, *6*, 025004.
- (178) Schwaderer, P.; Funk, E.; Achenbach, F.; Weis, J.; Bräuchle, C.; Michaelis, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 1343.
- (179) Pirzer, T.; Hugel, T. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2795.
- (180) Horinek, D.; Serr, A.; Geisler, M.; Pirzer, T.; Slotta, U.; Lud, S. Q.; Garrido, J. A.; Scheibel, T.; Hugel, T.; Netz, R. R. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 2842.
- (181) Li, I. T. S.; Walker, G. C. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 16527.
- (182) Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* **1991**, *7*, 923.
- (183) Kunde, V. Dissertation, Universität Hannover, **2004**.
- (184) Green, D. L.; Lin, J. S.; Lam, Y.-F.; Hu, M. Z. C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *266*, 346.
- (185) Kloninger, C. Dissertation, TU Darmstadt, **2004**.
- (186) H. Gilman, F. K. C. *Journal of Organometallic Chemistry* **1964**, *2*, 447.
- (187) Kim, C.; Sondergeld, K.; Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Spehr, T.; Frielinghaus, H.; Stühn, B. *Colloid Polym Sci* **2013**, *291*, 2087.
- (188) Vad, T.; Sager, W. F. C.; Zhang, J.; Buitenhuis, J.; Radulescu, A. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 686.
- (189) Kim, C. J. Dissertation, TU Darmstadt, **2014**.
- (190) Chevigny, C.; Gimes, D.; Bertin, D.; Jestin, J.; Boue, F. *Soft Matter* **2009**, *5*, 3741.

8. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Phasengrenze zwischen Festkörper und Polymer-Bulk. Die direkt an den Festkörper angrenzende erste molekulare Polymerlage bildet die Grenzfläche. Daran schließt sich die Polymer-Interphase an. In der abschließenden Polymer-Bulk-Phase übt die Grenzfläche keinen messbaren Einfluss mehr aus..... 1
- Abbildung 2:** Desorption physikalisch gebundener Polystyrolketten von einer polaren Oberfläche durch die Konkurrenzadsorption von Wasser. Die Wassermoleküle verdrängen die adsorbierten Polystyrolketten aufgrund ihrer größeren Adsorptionsenthalpie von der polaren Oberfläche..... 5
- Abbildung 3:** Mögliche Konformationen Oberflächen gebundener Polymere. Eine *Pfannkuchen*- (links) oder *Pilzk*konformation (mitte) wird bei niedrigen Pfropfdichten σ erhalten. Liegen höhere Pfropfdichten σ vor, entstehen *Polymerbürsten* (rechts) mit interessanten physikalischen Eigenschaften. 6
- Abbildung 4:** Diffusionsbarriere des *grafting-to*-Prozesses bei einem Abstand der Ankerpunkte D kleiner als der zweifache Gyrationradius R_g ($D < 2 R_g$) der Polymerketten. Die reaktiven Polymerketten können schon bei einer mittelmäßigen Pfropfdichte nicht mehr an die Ankerpunkte auf der Oberfläche knüpfen..... 7
- Abbildung 5:** *Grafting-from*-Methode: Die Polymerketten werden ausgehend von auf der Oberfläche verankerten Initiatormolekülen generiert. Die hell markierten Segmente stellen die aktiven Polymerisationszentren dar, von denen aus die Polymerisation gestartet werden kann. Aufgrund des geringen Platzbedarfs der Monomere kommt es zu keiner Hinderung der Monomerdiffusion hin zu den aktiven Zentren der wachsenden Ketten. Dadurch können viele Ankergruppen angesprochen und somit hohe Pfropfdichten σ erreicht werden..... 8
- Abbildung 6:** Initiatormolekül auf der Basis einer Azo-Komponente für die *grafting-from*-Methode. Farblich hervorgehoben sind die für das Initiatormolekül relevanten funktionellen Einheiten: Die Ankergruppe (blau), mit der das Initiatormolekül an die Oberfläche gebunden wird, der eigentliche Initiator (rot), der unter Stickstofffreisetzung eine radikalische Polymerisation startet, und eine spaltbare Gruppe (grün), die die spätere Ablösung des Polymers von der Oberfläche ermöglicht..... 9
- Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Oberflächen-initiierten Polymerisation nach *PRUCKER* und *RÜHE*. Zunächst wird die Ankergruppe kovalent an die Oberfläche gebunden. Dann wird die Polymerisation durch die Aktivierung des Initiators gestartet. Und im Anschluss kann die Polymerkette von der Oberfläche gelöst und analysiert werden..... 10
- Abbildung 8:** Schematische Darstellung von *Polymerbürsten* im Modell nach *ALEXANDER* zur theoretischen Beschreibung der Schichtdicke L auf flachen Substraten. Die Ketten werden in eine Sequenz von *blobs* mit dem Durchmesser D unterteilt, die als harte Kugeln betrachtet werden und den Raum dichtgedrängt ausfüllen. 11
- Abbildung 9:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konformationen gepfropfter Polymere in Abhängigkeit der Pfropfdichte σ . Nach *MOH et al.*²⁹ liegen gepfropfte

Polymerketten mit einer Pfropfdichte $\sigma < 0,05$ Ketten/nm² in der *Pilz*gestalt vor (links). Bei Polymerketten, die eine Pfropfdichte $\sigma > 0,05$ Ketten/nm² aufweisen, wird von *Polymerbürsten* gesprochen. Liegt die Pfropfdichte σ zwischen 0,05 – 0,4 Ketten/nm² befinden sich die Polymerketten in einem *halbverdünnten* Zustand (mitte). Bei Pfropfdichten $\sigma > 0,4$ Ketten/nm² handelt es sich um *konzentrierte* Polymerbürsten..... 13

Abbildung 10: Schematische Darstellung des *blob*-Modells auf sphärischen Oberflächen. Auf sphärischen Substraten mit dem Radius R steigt der Durchmesser der *blobs* mit größer werdendem Abstand von der Oberfläche. Die gepfropften Polymerketten können aufgrund des vergrößerten Volumens von dem Zustand der *konzentrierten* Polymerkette (CPB) in einen *halbverdünnten* Zustand (SDPB) übergehen. 14

Abbildung 11: Schematische Darstellung der Be-/Entnetzung gepfropfter Polymerketten in einer Polymermatrix aus demselben Polymer. Überwiegt die Mischungsentropie, können die freien Ketten zwischen die gepfropften Ketten dringen und die Schale benetzen (links). Dominiert die elastische Komponente, tritt Entnetzung auf und die gepfropften Ketten kollabieren auf der Oberfläche (rechts). 15

Abbildung 12: Schematisches Phasendiagramm zur Stabilität gepfropfter Polymerketten in einer Polymerschmelze desselben Polymers. Es können drei unterschiedliche Regionen ausgemacht werden: 1) Allophobische Entnetzung: Die Allophobische Entnetzung tritt bei einer niedrigen Pfropfdichte σ auf. Hier sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln größer als die Wechselwirkungen zwischen den gepfropften und freien Polymerketten. 2) Komplette Benetzung: Im Bereich mittlerer Pfropfdichten σ dringen die freien Polymerketten zwischen die gepfropften Ketten und es kommt zu einer vollständigen Benetzung. 3) Autophobische Entnetzung: Die Autophobische Entnetzung tritt bei höheren Pfropfdichten σ als Konsequenz der freien Energiebilanz zwischen der Mischungsentropie und der elastischen Komponente auf. Ist der Quotient $M_{n, \text{frei}}/M_{n, \text{gepf.}} > M_{n, \text{frei}}/M_{n, \text{gepf.}}^*$, tritt bei allen Pfropfdichten σ Entnetzung auf.³⁸ 16

Abbildung 13: Initiatoraktivitäten verschiedener Lithiumorganyle bei der anionischen Polymerisation von Styrol in Cyclohexan. 23

Abbildung 14: Poisson-Verteilung und wahrscheinlichste Verteilung [Schulz-Flory-Verteilung] für die kinetische Kettenlänge $\nu = 50$.¹¹⁶ 27

Abbildung 15: Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Precursormoleküle: (3-Chloropropyl)triethoxysilan **10** (links), 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11** (mitte) und 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE **12** bzw. 4-(11'-Trichlorosilylundecanyl)-DPE **13** (rechts). 34

Abbildung 16: ¹H-NMR-Spektrum des Precursormoleküls 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE **11**. Anhand des Fehlens von Absorptionen der vinyllischen Protonen der Propyleneinheit kann festgestellt werden, dass ein quantitativer Umsatz des Eduktes stattgefunden hat. 36

Abbildung 17: ¹H-NMR-Spektrum von 4-(10'-Undecenyl)-DPE **22**. Neben dem gewünschten Produkt **22** ist zusätzlich ein kleiner Anteil der hydrierten Form, d. h. 4-Undecanyl-DPE vorhanden. Dieses kann im nächsten Schritt nicht hydrosilyliert werden und somit nicht an die Oberfläche binden. Da aber dieselben Precursorfunktionalität wie bei den Silanen

12 und 13 vorhanden sind, kann das Nebenprodukt ebenso durch Zugabe eines Initiators Polymerketten starten. Diese wachsen dann frei in Lösung.	38
Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE 12. Der quantitative Umsatz des Eduktes 22 kann anhand des Fehlens der Absorption der vinylischen Protonen 10' und 11' ausgemacht werden. Das Triethoxysilan 18 wurde sowohl nach der Anti-Markovnikov- als auch der Markovnikov-Regel addiert.	39
Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum des Precursormoleküls 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE 13. Durch die hohe Empfindlichkeit des Produktes 13 wurde der Katalysator nicht abgetrennt, was eine Analyse in Hinblick auf die Regioselektivität der Addition des Trichlorsilans 23 verhindert.	40
Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von Ethylbenzol- d_{10} 7 mit Angabe der relativen Signalintensitäten zur Bestimmung des Deuterierungsgrades. Protoniertes Methanol wurde als interner Standard zugesetzt. In dem Inlet sind die aromatischen Protonen vergrößert dargestellt.....	42
Abbildung 21: Reaktionsgefäß zur Durchführung der Immobilisierung des Precursormoleküls 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE 12 und der OiaP ausgehend von Siliciumwafern.	44
Abbildung 22: Optimiertes Reaktionsgefäß zur Aktivierung und Durchführung der OiaP ausgehend von funktionalisierten Siliciumwafern. Der Wafer wird in diesem Reaktionsgefäß zwischen zwei Teflonblättchen eingespannt und kann somit ohne jegliche weitere Berührung aus dem Gefäß entnommen werden.	52
Abbildung 23: Abbildungen des Kontaktwinkels eines nur mit Piranha-Lösung behandelten Wafers (links), des funktionalisierten Wafers 21 (mitte) und des Polystyrol-gepfropften Wafers 22.2 (rechts). Eine Hydrophobierung der Waferoberfläche von links nach rechts ist deutlich sichtbar. Während der Wassertropfen links sehr stark die Oberfläche benetzt, perlt er auf der polymerisierten Oberfläche fast ab.	56
Abbildung 24: AFM-Aufnahmen des funktionalisierten Wafers 24 (links, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ Scan) sowie des Polystyrol-gepfropften Wafers 23 ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$ Scan mitte und $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ Scan rechts). Trotz der hohen Homogenität der funktionalisierten Oberfläche weist die polymerisierte Oberfläche erhebliche Unebenheiten auf. Es sind Stellen von mehreren Hundert Nanometern erkennbar, an denen kein Polymerwachstum stattgefunden hat. Die Polymerisation wurde vermutlich durch protische Verunreinigungen im System verhindert.	57
Abbildung 25: Bestimmung der Schichtdicke L des Polystyrol-gepfropften Wafers 22.2 mittels cross-section. Die Messungen wurden an Luft (oben), in Wasser (mitte) und in Chloroform (unten) durchgeführt. Die rote Linie gibt den Verlauf des Schnittes wieder. Links sind die AFM-Aufnahmen von Wafer 22.2 in dem entsprechenden Lösungsmittel abgebildet. Die Graphiken rechts zeigen die Höhenprofile der Polymerschicht in dem jeweiligen Lösungsmittel. Die hohen Werte der Schichtdicke wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da diese durch das zur Seite geschobene Polymer am Kratzer zustande gekommen waren.	58
Abbildung 26: Auftragung der Schichtdicke L gegen die Polymerisationszeit eines Wafers, der zu bestimmten Zeiten stückchenweise aus der Reaktionslösung gezogen wurde. Die	

Schichtdicken L entsprechen Mittelwerten. Dennoch ist eine Steigerung der Schichtdicke L noch nach 7 Stunden gegenüber der zuvor gemessenen Schichtdicke L nach 5 Stunden deutlich erkennbar.	59
Abbildung 27: Auftragung der Kraft F_z in Abhängigkeit des Abstandes z für den gepfropften Wafer 1 in Chloroform. ¹⁶⁹ Die Komprimierungsdicke L' kann hier für jede einzelne Kurve bestimmt werden und ist jeweils mit einem schwarzen Balken markiert.	61
Abbildung 28: Desorptionsverhalten des kovalent gebundenen Polymers vom Polymerfilm des Wafer 1 (W1) und des Wafer 22.2 (W22.2). ¹⁶⁹ Die Verweilzeit auf dem Polymerfilm beträgt 1 Sekunde und die Ziehgeschwindigkeit $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Es sind jeweils für Wafer 1 und 22.2 das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} (a), die Ablösungslänge z_{Abl} (b) und die Wahrscheinlichkeit des Typs 1 und der Typen 2 und 3 (c) mit PLL in Wasser und PS-PPS in Wasser und Chloroform dargestellt. Für das Plateau der Desorptionskraft F_{Plateau} ist der relative Fehler angegeben. Die absoluten Fehler liegen bei 10%, hervorgerufen durch die Unsicherheit der Kalibration der Cantilever Kraftkonstanten. ¹⁷⁷ Für die Ablösungslänge z_{Abl} sind die Fehler entsprechend der Standardabweichung angegeben.	65
Abbildung 29: Überlagerung von ungefähr 100 Kraft-Abstands-Messungen der Typen 2 und 3 in Abhängigkeit des Lösungsmittels. ¹⁶⁹ PS auf (a) Wafer 1 in Wasser, (b) Wafer 1 in Chloroform, (c) Wafer 22.2 in Wasser und (d) Wafer 22.2 in Chloroform. Die Vergrößerungen zeigen Fits für ausgewählte Kurven.	66
Abbildung 30: Desorptionsmechanismen eines einzelnen Polymers, das mit Hilfe einer AFM-Blattfederspitze auf eine Polystyrol-gepfropfte Siliciooberfläche gedrückt wird. ¹⁶⁹ Das einzelne Polymer verschlauft mit den gepfropften Polymerketten, so dass bei der Desorption eine erhebliche Kraft aufgewendet werden muss. Ist der Polymerfilm von dem schlechten Lösungsmittel Wasser umgeben (a), so liegen die gepfropften Polymerketten kollabiert vor. Ein Eindringen des einzelnen Polymers wird gegenüber den in Chloroform gestreckt vorliegenden Polymerketten (b) erschwert. In dem Lösungsmittel Wasser liegt ein Teil des einzelnen Polymers oben auf dem Polymerfilm auf. Dieser führt zu Kraft-Abstands-Kurven des Typs 1. In Chloroform hingegen treten diese sehr selten bis gar nicht auf.	67
Abbildung 31: Lösungsmittelaustausch der Ethanol-Dispersion. Mit steigendem Toluolanteil klärt sich die milchig-weiße Ethanol-Dispersion (links) bis hin zur Transparenz bei einem bestimmten Ethanol:Toluol-Verhältnis (mitte). Bei vollständigem Lösungsmittelaustausch entsteht wieder eine leichte Trübung (rechts).	74
Abbildung 32: links: Nanofiltrationsanlage mit Rührzelle, Vorratsgefäß, Auffangbehälter und Drucklufteinstellung; rechts: Komponenten der Rührzelle mit Aluminiumoxidmembran, Teflonring und Rührfisch.	77
Abbildung 33: TEM-Bilder reiner 50 (oben) und 90 (unten) nm Silikapartikel (links) und Polystyrol-gepfropfter Partikel (mitte, rechts). Die gepfropften Partikel im mittleren Bild zeigen eine deutliche Polymerschale, die in der rechten Abbildung vergrößert dargestellt ist.	78
Abbildung 34: Elugramme des freien (links) und gepfropften (rechts) Polystyrols von Probe 1. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass neben dem eigentlichen Peak ab einem	

Elutionsvolumen von ca. 20 mL noch niedermolekulare Anteile mit einem Molekulargewicht von wenigen Hundert g/mol vorhanden sind.	79
Abbildung 35: GPC-Kurven des freien (schwarz) und gefropften (rot) Polystyrols (Probe 1 links, Probe 2 rechts), das mit Hilfe der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurde.	79
Abbildung 36: GPC-Kurven des freien (schwarz) und gefropften (rot) Polystyrols (Probe 4 links, Probe 5 rechts), das mit Hilfe der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurde. Die GPC-Kurven der gefropften Polymere weisen eine bimodale Verteilung auf.	80
Abbildung 37: TGA-Kurven der Proben 4 (blau) und 5 (türkis), inklusive der entsprechenden unbehandelten 50 nm Silikapartikel (schwarz) und der mit dem Precursorsilan 10 funktionalisierten Partikel (rot).	81
Abbildung 38: GPC-Kurven freier und gefropfter Polymere (Probe 12 links, Probe 13 rechts), die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden.	84
Abbildung 39: GPC-Kurven der Blockcopolymere 16 (links) und 17 (rechts). Es handelt sich hier um die freien Polymere, die während der OiaP ausgehend von funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden. Einfachheitshalber wurden hier die freien Polymerketten untersucht, die nach bisherigen Erkenntnissen eine ähnliche Größenordnung wie die gefropften Polymerketten aufweisen.	86
Abbildung 40: Auftragung des Molekulargewichtes M_n der freien Polymerketten gegen die eingesetzte Monomermenge an Styrol für die OiaP von Probe 16. Es ist ein linearer Anstieg des Molekulargewichtes M_n mit der eingesetzten Menge an Monomer erkennbar, was den Beweis für eine lebende anionische Polymerisation liefert.	86
Abbildung 41: Auftragung des Molekulargewichtes M_n der freien Polymere gegen die Reaktionszeit je einer OiaP ausgehend von funktionalisierten 90 (links, Probe 18) und 50 (rechts, Probe 19) nm Silikapartikeln. Die mit einem * gekennzeichneten Punkte geben das Molekulargewicht nach erneuter Monomerzugabe nach einer Minute an. Während die Polymerisation der freien Ketten bei der OiaP ausgehend von 90 nm Partikeln sofort startet, kommt es bei den 50 nm Partikeln zu einer Verzögerung des Kettenwachstums.	87
Abbildung 42: Überlagerung der GPC-Kurven der gefropften Polymerketten von Probe 18. Die schwarze Kurve zeigt die Molekulargewichtsverteilung nach Beendigung der Polymerisation nach der ersten Monomerzugabe. Dahingegen zeigt die rote Kurve die Verteilung nach der Beendigung der Polymerisation nach der zweiten Monomerzugabe. Die gestrichelten Linien zeigen die entsprechenden dazugehörigen Verteilungen der freien Polymerketten.	88
Abbildung 43: Im Elugramm von Probe 35 (links) ist deutlich ein großer Anteil niedermolekularer Ketten erkennbar. Auch das Molekulargewicht des Hauptpeaks ist so gering, dass keine Abtrennung zu dem niedermolekularen Anteil stattfinden kann. Somit kommt es zu einer bimodalen Verteilung. Das Elugramm von Probe 28 (rechts) zeigt einen kleinen Anteil hochmolekularer Ketten mit einem Molekulargewicht > 1.000.000 g/mol. Das bedeutet, dass nicht alle Ketten sofort abbrechen, sondern ein	

kleiner Teil weiterwächst. Allerdings kommt es auch hier zu unregelmäßigen Abbrüchen was durch die trimodale Verteilung deutlich wird.	95
Abbildung 44: Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ einer 0,08 Gew.%igen Silikadisersion in Ethanol/Wasser (7:3) in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ . Die reinen Silikapartikel wurden bei den Streuwinkeln 60° , 90° und 120° gemessen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Fits, die mit der Kumulanten-Analyse erhalten wurden. ¹⁸⁷	97
Abbildung 45: Auftragung der Abfallrate Γ in Abhängigkeit von q^2 für reine (grün) und mit dem Precursorsilan (3-Chlorpropyl)triethoxysilan 10 funktionalisierte Silikapartikel. Die Linien stellen den Fit zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D dar. Die Abweichungen bei kleinen q -Werten sind wahrscheinlich der nicht ganz sphärischen Form der Partikel geschuldet. ¹⁸⁷	99
Abbildung 46: SAXS-Ergebnisse der Messungen reiner (grün) und funktionalisierter (rot) Silikapartikel einer 0,2 Gew.%igen Dispersion in Ethanol/Wasser (7:3). Zur Übersichtlichkeit wurde die Kurve der funktionalisierten Partikel verschoben. Beide Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten und wurden mittels eines Modells für sphärische Partikel gefittet (durchgezogene Linien). Die nicht ausgefüllten Symbole wurden nicht in den Fit mit einbezogen. ¹⁸⁷	100
Abbildung 47: SAXS- (grün) und SANS- (rot) Daten funktionalisierter Partikel gemessen in deuteriertem THF (0,5 Gew.%). Die durchgezogenen Linien beschreiben den Fit, wobei die nicht ausgefüllten Symbole nicht mit einbezogen wurden. Die SANS-Messung deckt einen weiteren q -Bereich ab, wohingegen die SAXS-Messung eine bessere Auflösung zeigt. ¹⁸⁷	101
Abbildung 48: SANS-Daten der gepfropften Silikapartikel dispergiert in THF- d_8 ($c = 0,2$ Gew.%). Für den jeweiligen Fit (Probe 1: grün, Probe 2: gelb, Probe 3: rot) wurde ein Konzentrationsprofil mit einer Debye-Funktion überlagert. Die offenen Symbole wurden nicht bei der Datenanalyse berücksichtigt. Die geraden Linien demonstrieren eine q^{-4} Abhängigkeit für kleine und eine q^{-2} Abhängigkeit für große q -Werte. Zur Übersichtlichkeit wurden die Kurven der Proben 2 und 3 verschoben. ¹⁸⁷ ...	103
Abbildung 49: Auftragung der Polymerschichtdicken der DLS- D_h (grün) und SANS- Δ (rot) Messungen gegen das Molekulargewicht M_w der gepfropften (Probe 4 und 5) bzw. freien Polymerketten (Probe 3, offene Symbole). Die mittels DLS erhaltenen Schichtdicken D_h überragen die Schichtdicken Δ aus den SANS-Messungen um den Faktor 1,5. Dennoch folgt bei beiden Messmethoden wie auch bei den freien Polystyrolketten ($2 R_g$, durchgezogene blaue Linie) die Änderung der Schichtdicke L mit dem Molekulargewicht M_w demselben Gesetz. ¹⁸⁷	104
Abbildung 50: Experimentell bestimmte SAXS- (links) und SANS- (rechts) Daten Polystyrol-gepfropfter Silikananopartikel in einer Polymermatrix aus Polystyrol. Die verschiedenen Kurven geben unterschiedliche Molekulargewichte M_w der Matrixpolymere wieder und sind zur Übersichtlichkeit verschoben. ¹⁸⁹ Die SAXS-Daten wurden mit dem Modell der harten Kugel gefittet, während die SANS-Daten durch eine Überlagerung der Debye-Bueche Funktion zur Beschreibung der kleinen q -Werte und dem core-step-like shell Modell für mittlere q -Werte analysiert wurden. Die offenen Symbole wurden nicht zur Analyse der Daten herangezogen.....	106

Abbildung 51: Aus den SANS-Daten ermittelte Schichtdicken der gepfropften Silikapartikel in Abhängigkeit des Molekulargewichtes M_w der Polystyrolmatrix.¹⁸⁹ Die gestrichelte Linie gibt den Gyrationradius R_g einer freien Polymerkette des Molekulargewichtes M_w der gepfropften Ketten wieder. Der zweifache Gyrationradius $2 R_g$ wird durch die blaue Linie dargestellt..... 107

9. Schemataverzeichnis

Schema 1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von Silikapartikeln ausgehend von einem Alkoxysilan.	18
Schema 2: Schrittweise Hydrolysereaktion eines Alkoxysilans.	18
Schema 3: Mechanismus zur Hydrolysereaktion eines Alkoxysilans in einem basischen Medium.	18
Schema 4: Deprotonierung der Silanolgruppe zur aktiven Spezies der Kondensationsreaktion.	19
Schema 5: Basische Kondensationsreaktion im Stöber-Prozess.....	19
Schema 6: Funktionalisierungsreaktion von Stöber-Partikeln mit Alkoxysilanen. Die Alkoxysilane werden zunächst (teil)hydrolysiert bevor sie in einer Kondensationsreaktion unter Wasserfreisetzung kovalent an die Oberfläche gebunden werden.	20
Schema 7: Silanisierung eines Siliciumwafers mit einem Chlorsilan. Wird unter peinlichstem Wasserausschluss gearbeitet, wird eine Hydrolyse des Chlorsilans verhindert. So kann dieses direkt unter HCl-Freisetzung an die Oberfläche gebunden werden. Eine Vernetzung des Funktionalisierungsreagenzes kann damit verhindert werden.....	21
Schema 8: Initiierungsschritt der anionischen Polymerisation von Styrol mittels Lithiumorganyl.....	22
Schema 9: Gleichgewichte der verschiedenen Spezies von Lithiumorganylen.....	23
Schema 10: Spaltung des Lösungsmittels THF unter Einwirkung von Ethyllithium bei RT. ..	24
Schema 11: Einelektronentransfer ausgehend von einem Radikalanion des Naphthalins auf ein Styrol Monomer.....	24
Schema 12: Dimerisierung zweier Styrolanionradikale zu einem bifunktionellen anionischen Initiator.....	24
Schema 13: Propagationsschritt der anionischen Polymerisation von Styrol.....	25
Schema 14: Terminierungsreaktion der anionischen Styrolpolymerisation mittels Methanol.	26
Schema 15: Synthese des Blockcopolymers Poly(styrol- <i>b</i> -butadien) mittels anionischer Polymerisation.	26
Schema 16: Strategie zur Synthese hochdeuterierten Styrols ausgehend von Ethylbenzol. ¹³⁸	33
Schema 17: Zersetzungsreaktion von SiO ₂ mittels Flusssäure.	35
Schema 18: Reaktionsschema zur Synthese von 4-(3'-Triethoxysilylpropyloxy)-DPE 11. Die Synthese erfolgte ausgehend von 4-Hydroxybenzophenon 14, das in einer Variante der Williamson-Ethersynthese mit Allylbromid 15 zu 4-Allyloxybenzophenon 16 umgesetzt wurde. Dieses wurde in der nächsten Reaktionsstufe mit Methyltriphenylphosphoniumbromid in einer Wittig-Reaktion zu dem Zwischenprodukt	

4-Allyloxy-DPE 17 weiterverarbeitet. Das Produkt 11 konnte schließlich durch eine Hydrosilylierungsreaktion des Zwischenproduktes 17 mit Triethoxysilan 18 erhalten werden.....	35
Schema 19: Reaktionsschema zur Synthese der Precursorsilane 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE 12 und 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE 13. Die Synthese der Precursormoleküle erfolgte ausgehend von 4-Brombenzophenon 19. Dieses wurde mit Hilfe von Methyltriphenylphosphoniumbromid in einer Wittig-Reaktion zu 4-Brom-DPE 20 umgesetzt. Welches im nächsten Schritt mittels 1-Brom-11-undecen 21 in einer Kumada-Reaktion zu der Zwischenstufe 4-(10'-Undecenyl)-DPE 22 weiterverarbeitet wurde. Durch die Hydrosilylierung dieser Zwischenstufe 22 mit Triethoxysilan 18 konnte das Precursorsilan 12 bzw. durch die Hydrosilylierung mit Trichlorsilan 23 das Precursormolekül 13 gewonnen werden.	37
Schema 20: Reaktionsschema zur Synthese deuterierten Styrols-d ₈ 9 ausgehend von protoniertem Ethylbenzol 6. Die Protonen des Ethylbenzols 6 wurden unter Zuhilfenahme des Katalysatorgemischs Pd/C und Pt/C im ersten Reaktionsschritt gegen Deuterium ausgetauscht. Als Deuteriumquelle diente D ₂ O. Im Anschluss an die selektive Bromierung der benzylichen Position des deuterierten Ethylbenzols-d ₁₀ 7 konnte das gewünschte Produkt Styrol-d ₈ 9 mittels Eliminierungsreaktion erhalten werden.....	41
Schema 21: Schematische Darstellung der Funktionalisierung der Oberfläche eines Siliciumwafers mit 4-(11'-Triethoxysilylundecanyl)-DPE 12. Das Funktionalisierungsreagenz kann über ein oder zwei Sauerstoffatome an die Oberfläche des Wafers koppeln. Auch zuvor kondensierte Silane können unter Bildung von undefinierten dreidimensionalen Netzwerken an die Oberfläche binden.....	45
Schema 22: Aktivierung des Precursormoleküls 12 mit <i>n</i> -BuLi. Zugleich werden alle protischen Verunreinigungen deaktiviert, damit ein sofortiger Abbruch der anionischen Polymerisation verhindert wird.	47
Schema 23: Schematische Darstellung der OiaP von Styrol ausgehend von einem aktivierten Siliciumwafer. Im zweiten Schritt wird die Polymerisation durch die Zugabe von abs. Methanol abgebrochen, wobei auch die zuvor deaktivierten Verunreinigungen wieder protische Gruppen tragen.	48
Schema 24: Funktionalisierung der Oberfläche eines Siliciumwafers mit dem Chlorsilan 4-(11'-Trichlorsilylundecanyl)-DPE 13. Beim Arbeiten unter peinlichstem Wasser- bzw. Feuchtigkeitsausschluss kann eine Kondensation der Silanmoleküle verhindert werden. Das Precursormolekül 13 kann ebenso wie das Ethoxysilan 12 über ein oder zwei Sauerstoffatome an die Waferoberfläche gebunden werden.....	49
Schema 25: Funktionalisierung der Oberfläche eines Stöber-Silikananopartikels mit dem Precursormolekül (3-Chlor-propyl)triethoxysilan 10 unter Verwendung von Ammoniak als Katalysator.....	71
Schema 26: Funktionalisierung der Oberfläche eines Silikapartikels mit Methyltriethoxysilan 24. Die Partikeloberfläche wurde zuvor mit dem Precursormolekül (3-Chlorpropyl)triethoxysilan 10 funktionalisiert.	72

Schema 27: Aktivierung der an der Oberfläche eines Silikapartikels gebundenen Precursorfunktionalitäten durch einen Halogen-Metall-Austausch mittels <i>n</i> -BuLi. Bei der Aktivierung werden gleichzeitig alle protischen Gruppen deaktiviert, so dass sie die anionische Polymerisation nicht beeinflussen.	74
Schema 28: Protonierung des tief roten, carbanionischen DP ⁺ Li-Moleküls während der Titration. Das entstehende Diphenylhexan weist aufgrund eines fehlenden delokalisierten π -Elektronensystems keine Färbung auf.....	75
Schema 29: OiaP von Styrol ausgehend von einem funktionalisierten Silikapartikel mit anschließender Terminierung durch Methanol.	76
Schema 30: Immobilisierungsreaktion des Precursormoleküls 11 auf der Oberfläche von 50 nm Silikapartikeln.	90
Schema 31: Aktivierung der Precursorfunktionalitäten der mit dem Precursorsilan 11 oberflächlich funktionalisierten 50 nm Silikapartikel. Simultan findet eine Deaktivierung aller protischen Gruppen statt.	90
Schema 32: Spaltung des Lösungsmittels THF durch <i>n</i> -BuLi. Das Reagenz <i>n</i> -BuLi verlässt die Reaktionslösung als Butan.....	91

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der bisherigen OiaP von Vinylmonomeren auf Siliciumwafern, flachen Goldsubstraten und Aerosil A200.	30
Tabelle 2: Homogene Katalysatoren für den H/D-Austausch an Styrol.	32
Tabelle 3: Mit Hilfe der Ellipsometrie gemessene Schichtdicken und Rauigkeiten der mit dem Precursorsilan 12 funktionalisierten Siliciumwafer.	46
Tabelle 4: Mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer, deren Oberflächen zuvor mit dem Precursorsilan 12 funktionalisiert wurden. Die Wafer 4 , 9 und 12 wurden in Substanz polymerisiert.	49
Tabelle 5: Schichtdicken und Rauigkeiten für mit dem Precursorsilan 13 (2 mmol/L, RT) funktionalisierte Siliciumwafer. Die Bestimmung erfolgte mittels Ellipsometrie.	50
Tabelle 6: Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer, die zuvor mit dem Precursorsilan 13 funktionalisiert wurden. Die Bestimmung erfolgte mittels Ellipsometriemessungen.	50
Tabelle 7: Berechnete Polymerschichtdicken Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer. Die Polymerschichtdicke berechnet sich aus der Subtraktion der maximal gemessenen Schichtdicke nach der Funktionalisierung von der Gesamtschichtdicke nach der Polymerisation.	51
Tabelle 8: Mit Hilfe der Ellipsometrie gemessene Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer. Die OiaP fand in dem optimierten Reaktionsgefäß in Abbildung 22 statt. Die Wafer wurden zuvor mit dem Precursorsilan 12 funktionalisiert.	52
Tabelle 9: Schichtdicken und Rauigkeiten der funktionalisierten Oberflächen der Wafer 21-23 , die mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmt wurden. Die Siliciumwafer wurden mit dem Precursorsilan 13 funktionalisiert. Die Funktionalisierung wurde bei einer Silankonzentration von 2 mmol/L in dem optimierten Reaktionsgefäß in Abbildung 22 durchgeführt.	54
Tabelle 10: Mit Hilfe der Ellipsometrie gemessene Schichtdicken und Rauigkeiten Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer, von deren Oberfläche unter optimierten Reaktionsbedingungen polymerisiert wurde. Zur Polymerisation wurden jeweils 2 mL Styrol eingesetzt. In der Waferbezeichnung gibt die Ziffer hinter dem Punkt an, um welches Teilstück des Wafers es sich handelt.	54
Tabelle 11: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen reiner, mit dem Precursorsilan 13 funktionalisierter und Polystyrol-gepfropfter Siliciumwafer. Durch die Polymerschicht ist eine deutliche Hydrophobierung der Oberfläche erkennbar.	55
Tabelle 12: Gemessene Werte für die „Offset Distanz“ L_0 und die Komprimierungsdicke L' der in Wasser und Chloroform vermessenen Siliciumwafer 1 und 22.2	61
Tabelle 13: Gegenüberstellung der Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der gepfropften und freien Polymere, die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten	

50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden. Die Funktionalisierung erfolgte mit dem Precursorsilan **10**. Bei Probe **3** konnte nicht genügend gefropft Material zum Ätzen und somit zur Analyse des gefropften Polymers isoliert werden. Die Daten des freien Polystyrols sind dennoch aufgelistet, da die gefropften Polymere in Kapitel 4.4.3 hinsichtlich ihrer Konformation mittels DLS, SAXS und SANS untersucht wurden. Die mit einem * gekennzeichneten Werte des $PDI_{\text{gef.}}$ weisen darauf hin, dass es sich hier um eine bimodale Verteilung bzw. um eine Kurve mit Schulter handelt..... 83

Tabelle 14: Molekulargewichte und Polydispersitätsindices gefropfter und freier Polystyrolketten, die ausgehend von Dispersionen mit funktionalisierten 90 nm Silikapartikeln synthetisiert wurden. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindices weisen auf eine bimodale Verteilung hin..... 85

Tabelle 15: Molekulargewichte und Polydispersitätsindices der freien und gefropften Polymerketten der in Abbildung 42 dargestellten OiaP ausgehend von 90 nm Silikapartikeln. Die mit einem * gekennzeichneten Werte des $PDI_{\text{gef.}}$ weisen darauf hin, dass es sich hier um eine bimodale Verteilung bzw. um eine Kurve mit Schulter handelt. 88

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen für die Vernichtung des überschüssigen Initiators *n*-BuLi vor der OiaP ausgehend von mit dem Precursorsilan **11** und **12** funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln. Ab Probe **24** wurde THF schon zu Beginn bei -40°C zu gegeben, die Reaktionslösung ca. 15 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, aufgetaut und entsprechend den angegebenen Zeiten bei RT gerührt..... 92

Tabelle 17: Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindices PDI gefropften Polystyrols, das ausgehend von mit dem Precursorsilan **12** funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln synthetisiert wurde. Die protischen Verunreinigungen wurden in jedem Ansatz durch eine Titration mit einer 1:1 *n*-BuLi/DPE-Lösung deaktiviert. Im Anschluss wurden die Precursorfunktionalitäten durch die Zugabe von *n*-BuLi aktiviert. Bei dieser Vorgehensweise entstanden keine freien Polymerketten. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindices weisen auf eine bimodale Verteilung hin..... 94

Tabelle 18: Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindices PDI gefropften Polystyrols, das ausgehend von mit dem Precursormolekül **12** funktionalisierten 50 nm Silikapartikeln mit Hilfe der OiaP synthetisiert wurde. Die Vernichtung protischer Gruppen erfolgte durch einen Überschuss an DPHLi, der im Anschluss durch eine Rücktitration mit einer verdünnten Methanol-Lösung vernichtet wurde. Die Initiierung der Precursorfunktionalitäten wurde durch die Zugabe von *n*-BuLi hervorgerufen. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindices weisen auf eine multimodale Verteilung hin. 96

Tabelle 19: Molekulargewichte M_n , M_w und Polydispersitätsindices PDI sowie Pfpfddichten σ der drei Proben, die hinsichtlich ihrer Kettenkonformation untersucht wurden. Die Pfpfddichte σ wurde mittels TGA-Messung bestimmt. Bei Probe **3** konnte nicht genügend gefropft Material zum Ätzen und somit zur Analyse des gefropften Polymers isoliert werden. Die mit einem * gekennzeichneten Polydispersitätsindices weisen auf eine bimodale Verteilung hin. 102

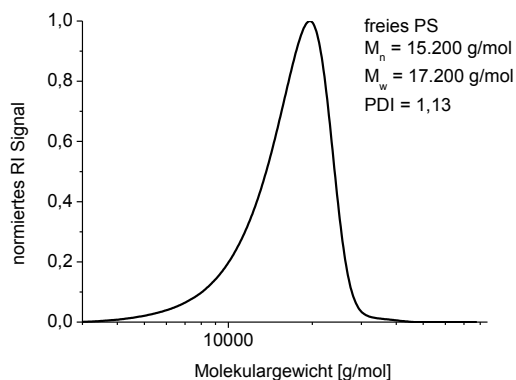
Tabelle 20: Gegenüberstellung der Ergebnisse der SAXS-, SANS-, DLS- und TGA-Messungen der Proben **3-5**. Zur Bestimmung der Polymerschichtdicke Δ wurde für alle Proben der Radius des Silikakerns $R = 23,3$ nm, der durch SANS-Messungen der funktionalisierten Partikel erhalten wurde, verwendet. Der Gyrationradius R_g freier Polymerketten wurde mit Hilfe von Gleichung 13 berechnet. 104

Tabelle 21: Gewichtsmittlere Molekulargewichte der verschiedenen Matrixpolymere $M_{w, frei}$, die zur Untersuchung der Konformation der gepfropften Polymerketten der Probe **4** in einer Polystyrolmatrix eingesetzt wurden. Ebenso sind die Polydispersitätsindices PDI sowie die Quotienten aus den Molekulargewichten der freien und dem Molekulargewichten der gepfropften Polymerketten $M_{w, frei}/M_{w, gepf.}$ dargestellt. 105

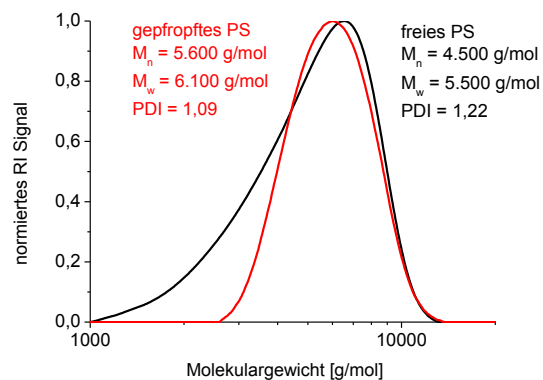
11. Anhang

11.1. GPC-Daten

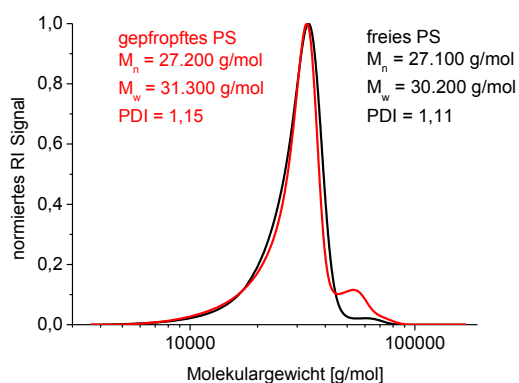
Probe 3



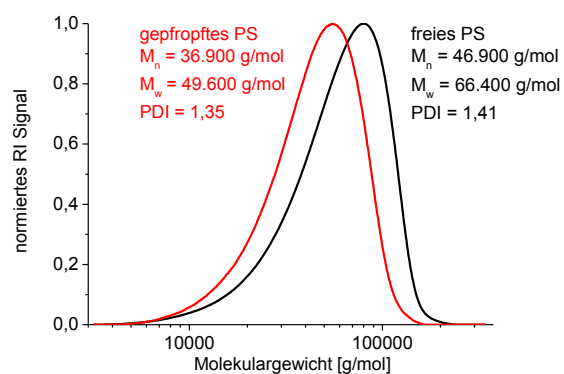
Probe 6



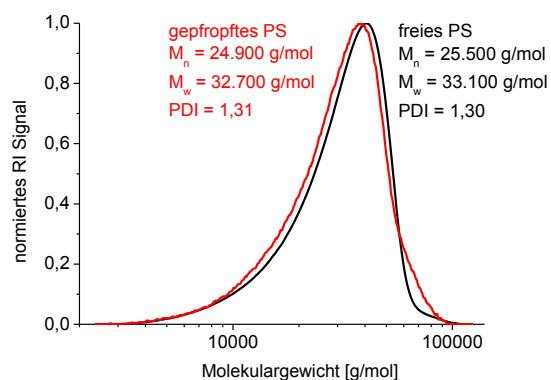
Probe 7



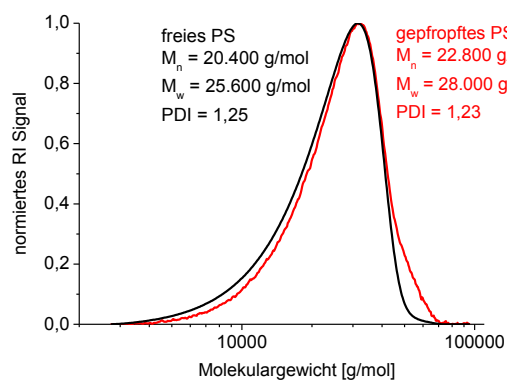
Probe 8



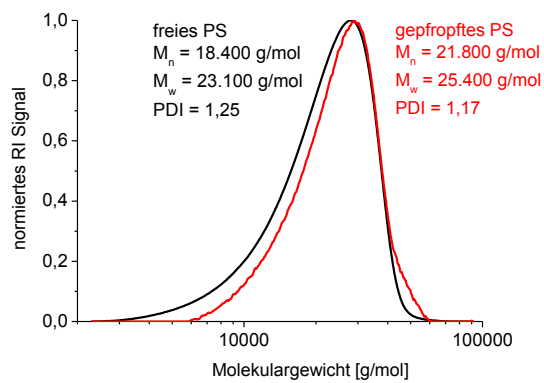
Probe 9



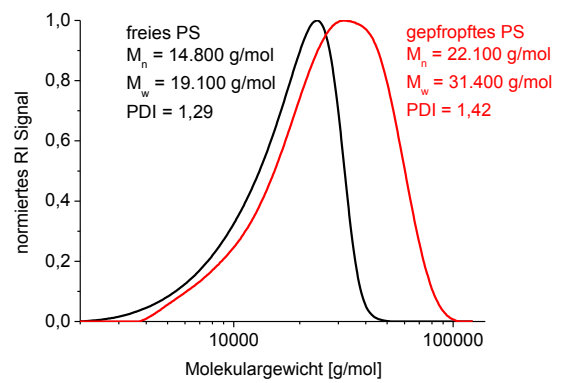
Probe 10



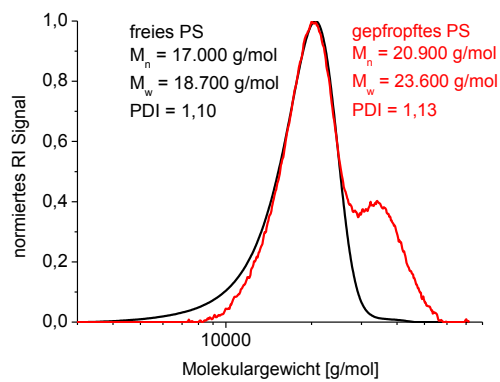
Probe 11



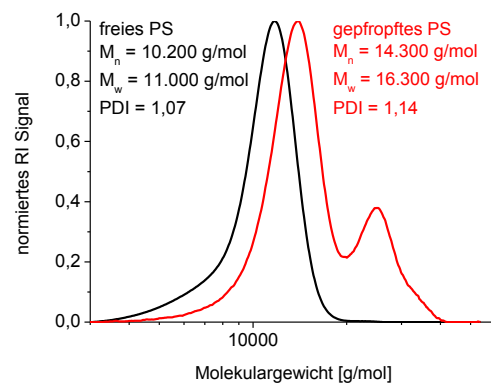
Probe 14



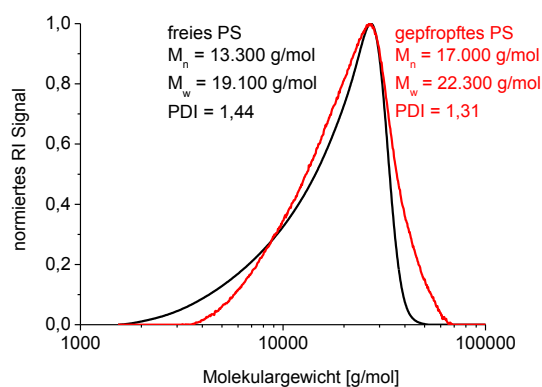
Probe 15



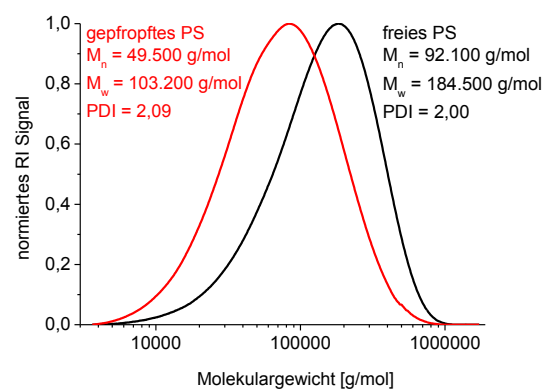
Probe 20



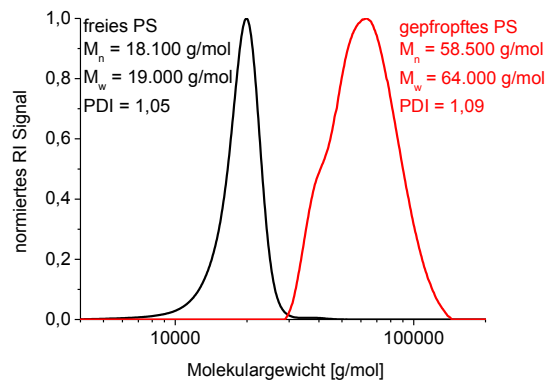
Probe 21



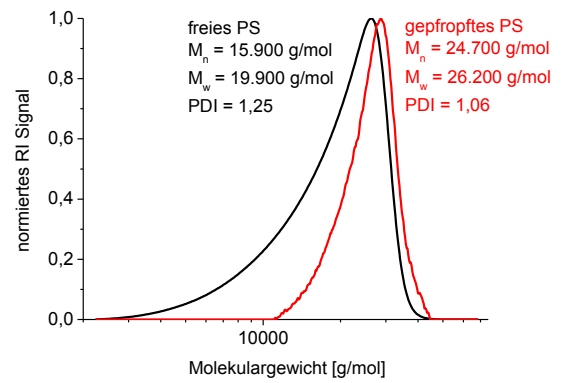
Probe 22



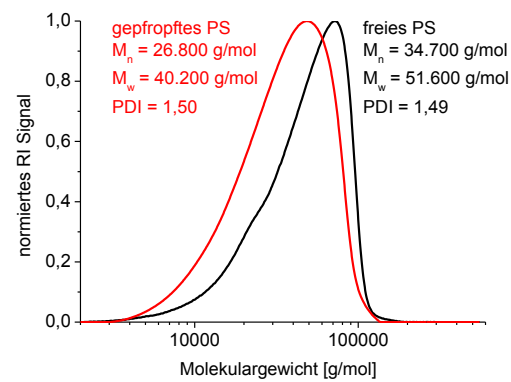
Probe 23



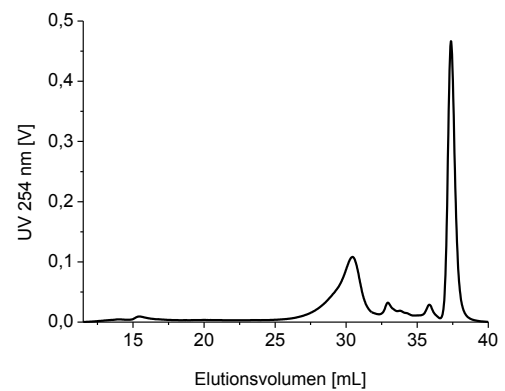
Probe 24



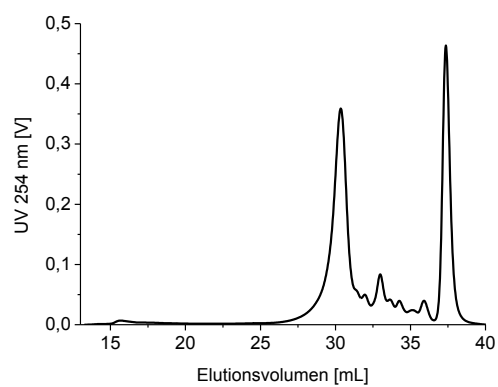
Probe 25



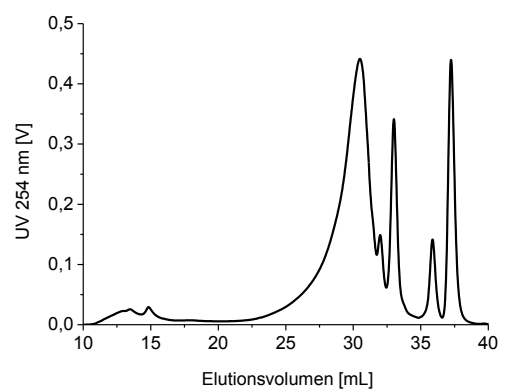
Probe 27



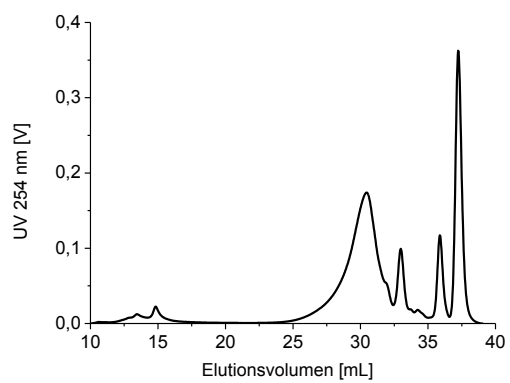
Probe 29



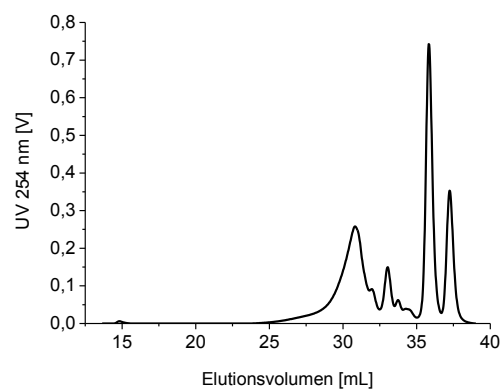
Probe 30



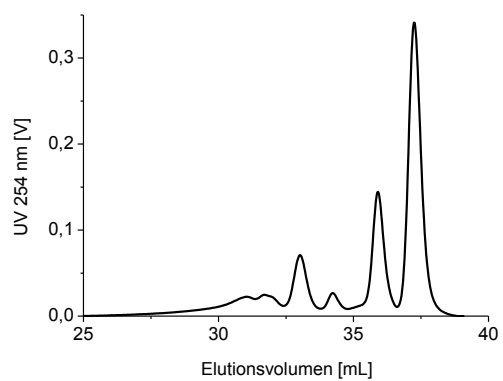
Probe 31



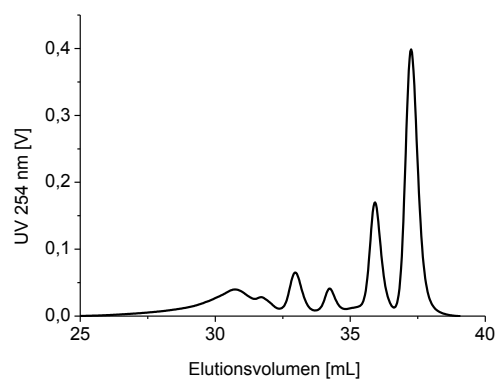
Probe 32



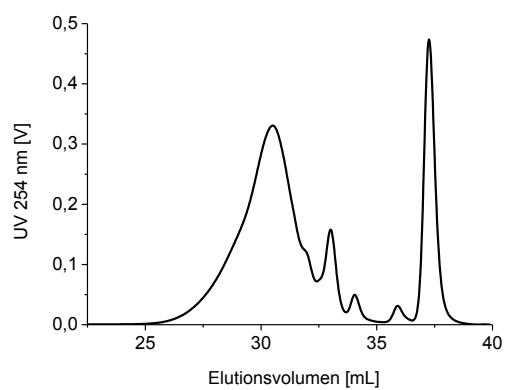
Probe 33



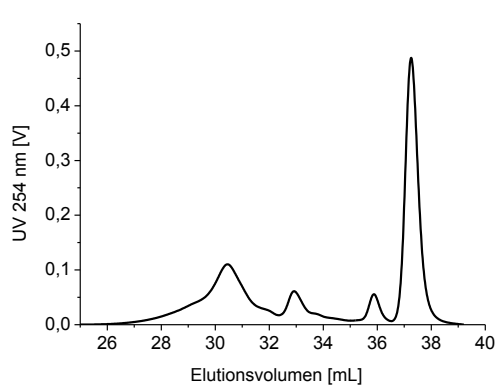
Probe 34



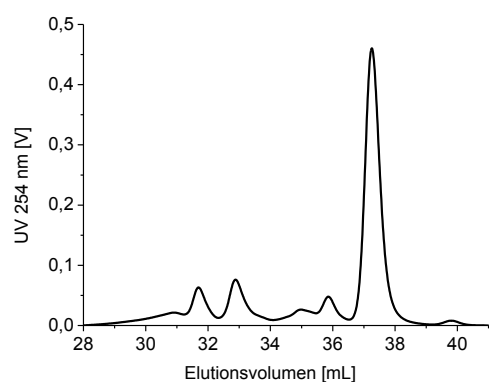
Probe 36



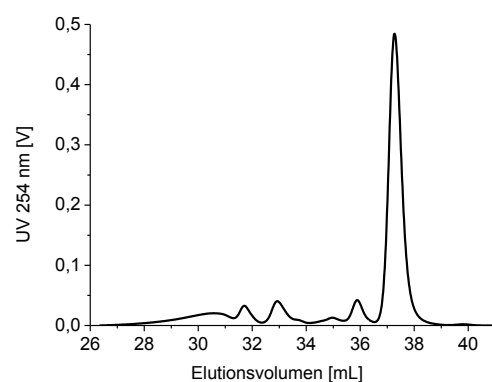
Probe 37



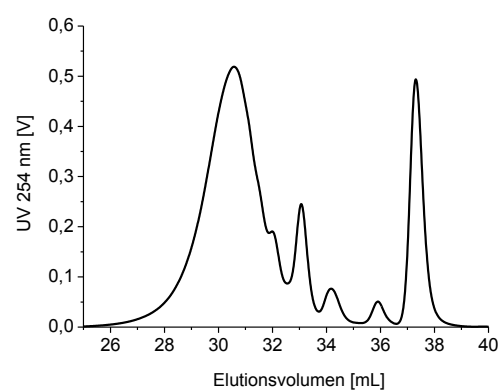
Probe 38



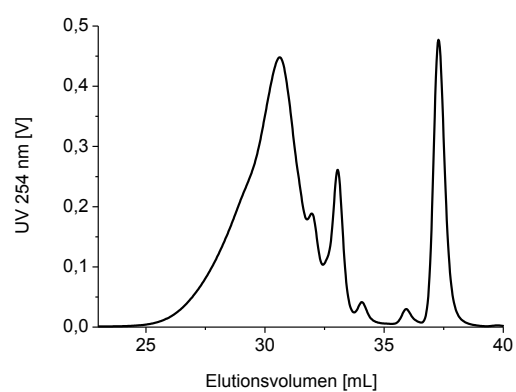
Probe 39



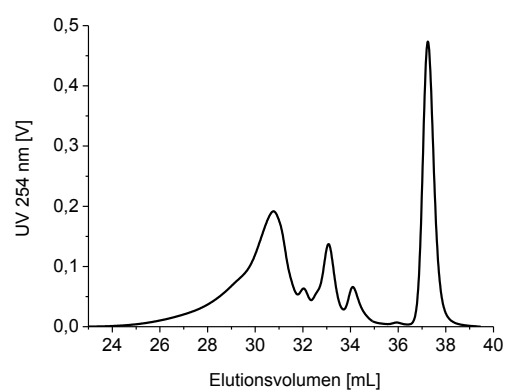
Probe 40



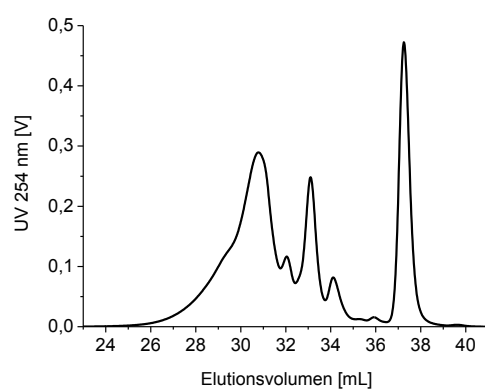
Probe 41



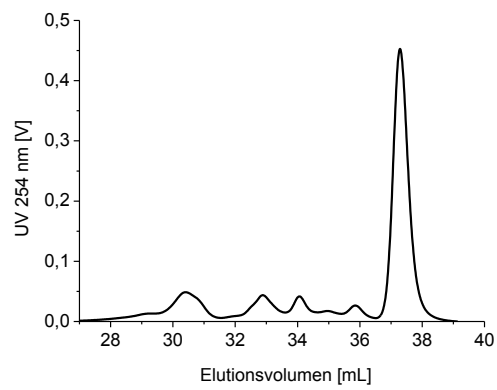
Probe 42



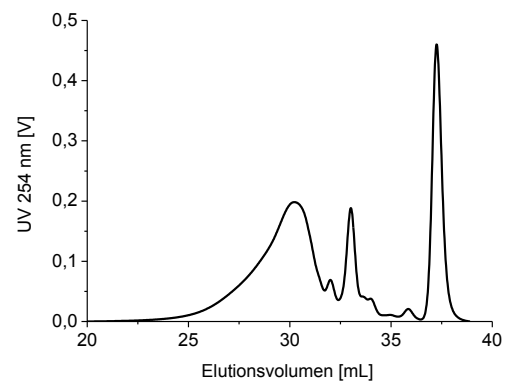
Probe 43



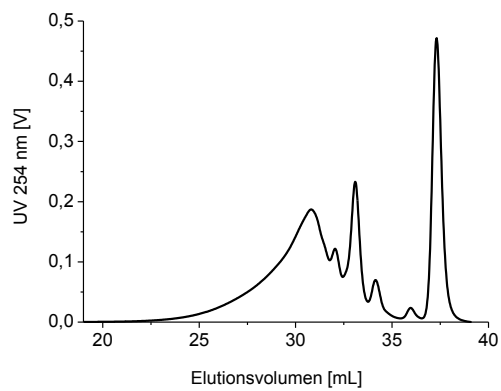
Probe 44



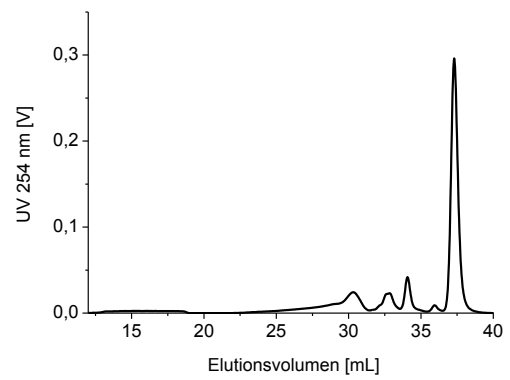
Probe 45



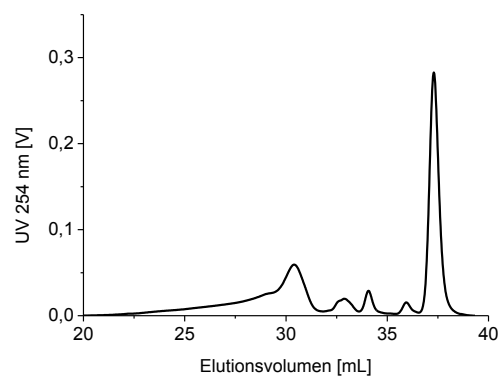
Probe 46



Probe 47



Probe 48



Katrin Sondergeld
Leonorenstr. 90
12247 Berlin

29.11.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

Katrin Sondergeld
Leonorenstr. 90
12247 Berlin

29.11.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum und –ort: 26. November 1980, Rodgau

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Beruflicher Werdegang

seit 10/2013 Gleitsmann Security Inks
Branche: Sicherheitsfarben und Lacke
Mitarbeiter Entwicklung

Wissenschaftliche Tätigkeit / Promotion

09/2008-12/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin der Technischen Universität Darmstadt, Fachrichtung Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Polymere an Grenzflächen (Arbeitskreis Prof. Rehahn)

Arbeitsgebiet: *Oberflächen initiierte anionische Polymerisation von Silizium Oberflächen und Grenzflächencharakterisierung* im Rahmen des DFG geförderten Priority Programs SPP 1369 *Interphases & Interfaces* in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Stühn (TU Darmstadt, Physik) und der Arbeitsgruppe von Prof. Hugel (TU München, Physik)

Studium

10/2001-07/2008 Chemie (Diplom), Technische Universität Darmstadt
Studienschwerpunkte: Makromolekulare Chemie, Technische Chemie

07/2008 Abschluss der Diplomingenieurprüfung

01/2008-07/2008 Diplomarbeit: *PPP-Polyelektrolyte durch Yamamoto-Polykondensation*, TU Darmstadt, Fachrichtung Makromolekulare Chemie, Betreuender Hochschullehrer: Prof. Rehahn

11/2007 Absolvierung der mündlichen Diplomprüfungen

09/2004 Absolvierung der Vordiplomprüfungen

Auslandsaufenthalt

10/2000-06/2001	Au-Pair in Birmingham, England
-----------------	--------------------------------

Schulbildung

06/2000	Allgemeine Hochschulreife
1991-2000	Friedrich-Ebert-Gymnasium, Mühlheim
1987-1991	Rote-Warte-Grundschule, Mühlheim